

**Untersuchungen zum Einsatz eines Nd:YAG Lasers zur
Entfernung von Korrosionsprodukten auf archäologischem Eisen**

DIPLOMARBEIT

an der

Haute école d'arts appliqués du canton de Neuchâtel

Filière: Conservation-restauration, orientation archéologie, ethnographie

La Chaux-de-Fonds

am 1. Oktober 2001

vorgelegt von

Jenny Studer

Danksagung

Für die Betreuung dieser Diplomarbeit möchte ich mich an dieser Stelle bei meinem Mentor Herrn Roland Leuenberger, Chef-Restaurator des Kantonsmuseums in Liestal bedanken.

Herrn Prof. Dr. Dickmann möchte ich danken, dass er es mir ermöglichte, an seinem Institut diese Diplomarbeit durchzuführen.

Herrn Dipl. Ing. Jens Hildenhagen, meinem Projektbetreuer und dem ganzen Team des Laserinstituts möchte ich für die Zeit und Hilfe, die sie in mich investierten, danken.

Lutz Ecknik und Marie Chappé danke ich für die freundliche, geduldige und hilfreiche Unterstützung am Institut.

Herrn Dipl. Ing. H. Uphoff danke ich für die Hilfe der Probenanalyse.

Herrn Eugen Müsch, Chef-Restaurator des Westfälischem Museum für Archäologie danke ich für seine fachliche Unterstützung und die Ausleihe der Testproben.

Herrn Dr. Thomas Huth-Fehre der Firma Infralytic in Altenberge danke ich für die Durchführung der Reflexionsspektren.

Herrn Dr. Mosel (Physikalische Chemie, Universität Münster) danke ich für die Durchführung der Mössbaueranalyse.

Herrn Uptied (Physikalische Chemie, Universität Münster) danke ich für die Durchführung der XPS-Analyse.

Herrn Dr. Vonmont und Frau Senn-Luder (EMPA, Anorganische Analytik, Dübendorf) danke ich für die Durchführung der Röntgendiffrakometer-Analyse.

Der Schulleitung Nathalie Ducatel und Valentin Boissonnas danke ich für diese Ausbildung, die sie mir ermöglicht haben.

Herrn Rolf Brunner danke ich für die Unterstützung, die er mir bei der Bildbearbeitung auf dem PC gewährt hat.

Und natürlich danke ich meinen Eltern, die mich während des Studiums finanziell unterstützt haben.

Kurzzusammenfassung

Die Erhaltung von archäologischem Eisen erfordert eine Vielzahl konservatorischer sowie restauratorischer Massnahmen.

Die dafür dem Restaurator zur Verfügung stehenden konventionellen Reinigungsverfahren sind sehr vielfältig, jedoch ausnahmslos berührungsintensiv, das heisst, es erfolgt immer eine mechanische oder thermische Belastung des Objektes.

Um diese Belastung auszuschliessen, müssen neue, berührungslose Verfahren, wie sie die Lasertechnik darstellt, entwickelt und bezüglich den Anforderungen und Ansprüchen der Objekte bzw. der Restauratoren untersucht werden.

Ziel dieser Arbeit war, herauszufinden, ob der Laser die aufliegende Korrosion abtragen kann und dabei die Originaloberfläche schonender freilegen kann als herkömmliche Verfahren.

Zum Einsatz kam ein neuartiges Nd:YAG Lasersystem mit vier verschiedenen Wellenlängen ($\lambda = 1064\text{nm}$, 532nm , 355nm , 266nm). Die Anwendung wurde dabei an Originalen ausgeführt.

Die Untersuchung befasst sich im speziellen mit den Unterschieden der verwendeten Wellenlängen im Bezug auf die Abtragsmenge, der Farb- und Temperaturanalyse der bestrahlten Flächen und der Korrosionsanalyse. Ergebnis der Untersuchungen ist, dass die Grundwellenlänge ($\lambda = 1064\text{nm}$) bei diesem Lasersystem am meisten Korrosion abträgt. Mit Hilfe einer befeuchteten Oberfläche kann die Abtragsmenge vergrössert werden. Auch Quarzkörner und sonstige, bei diesen Wellenlängen reflektierende, Auflagerungen können entfernt werden.

Es hat sich gezeigt, dass der Laser sehr materialschonend Oberflächendetails aufdecken kann.

Resumé

La préservation du fer archéologique demande un grand nombre de mesures de conservation et de restauration. Les procédés de nettoyage conventionnels à disposition des restaurateurs sont multiples mais impliquent un contact direct avec l'objet, ce qui induit un risque de dégradation mécanique ou thermique de l'objet à conserver.

Pour éviter ce risque, il est nécessaire de développer de nouveaux procédés réalisables sans contact direct, comme la technique de traitement par rayonnement laser. Il faut encore affiner cette méthode, qui offre de bons espoirs, en ce qui concerne les exigences des objets ou des restaurateurs.

Le but de ce travail est d'étudier les capacités du laser à supprimer la corrosion et à faire réapparaître la surface d'origine de l'objet, avec un travail plus soigneux que les procédés conventionnels.

Pour ce faire, on a utilisé dans ce travail l'un des derniers modèles du Nd:YAG, travaillant avec quatre longueurs d'ondes ($\lambda = 1064\text{nm}$, 532nm , 355nm , 266nm). Les tests ont été réalisés sur des pièces archéologiques originales.

L'étude s'est concentrée sur l'observation des capacités des quatre longueurs d'ondes à nettoyer la surface de l'objet. On a donc comparé pour chaque longueur d'ondes les quantités de matière enlevées, et réalisé une analyse de la température et de la couleur des surfaces irradiées. Enfin, on a déterminé quel type de corrosion se trouvait sur les échantillons.

Le résultat de ces tests montre que la longueur d'onde de base ($\lambda = 1064\text{nm}$) enlève le plus de corrosion. De plus, on a remarqué que mouiller les surfaces à traiter peut optimiser la quantité de matière enlevée. Des matières réfléchissantes, telles que des grains de quartz, peuvent être aussi supprimées.

Il s'est avéré que le laser permet un travail très soigneux pour reconstituer une surface.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung	1
2. Archäologisches Eisen	3
2.1 Werkstoff	3
2.2 Antike Metallurgie	3
2.3 Die chemische Metallverbindung	4
2.3.1 Struktur und Eigenschaften	4
2.3.2 Die kristalline Struktur	5
2.3.3 Die metallurgische Struktur	5
2.4 Vorgang der Korrosion im Boden	7
2.4.1 Aufbau der Korrosionsschichten	11
2.4.2 Lokalisierung der originalen Oberfläche	12
3. Heutige Verfahren zur Reinigung von archäologischem Eisen	13
3.1 Grundproblematik bei der Oberflächenfreilegung	13
3.1.1 Berücksichtigung der Informationen in der Korrosion	14
3.2 Freilegungstechniken	14
3.2.1 Mechanische Methoden	14
3.2.2 Wasserstoff-Niederdruckplasma-Methode	17
3.2.3 Thermische Verfahren im Ofen	18
3.3 Diskussion	18
4. Lasertechnik	20
4.1 Prinzipien des Lasers	20
4.1.1 Elektromagnetische Wellen	20
4.1.2 Aufbau eines Lasers	21
4.1.3 Laserstrahlung	27
4.2 Absorption von elektromagnetischer Strahlung	28
4.3 Abtrag von Oberflächenschichten	29
4.3.1 Selektive Verdampfung und Spallation der Oberfläche durch Schockwellen	31
4.3.2 Unterschiedliche Wärmeausdehnung des Grundmaterials und der Verunreinigung	31
4.3.3 Selektive Entfernung von einzelnen Partikeln	31
4.3.4 Partikelentfernung mit Hilfe einer befeuchteten Oberfläche	32
4.3.5 Laser-Ablation	33
4.3.6 Thermoelastische Spannungserzeugung	34
4.4 Regulierungsmechanismen und Abtragsüberwachung	34
4.5 In der Restaurierung angewandte Lasertypen	36
4.6 Sicherheitsmassnahmen	38
5. Stand der Laserreinigung in der Konservierung-Restaurierung	40
5.1 Geschichtlicher Überblick	40
5.2 Übersicht zum derzeitigen Stand der Lasertechnik zur Reinigung historischer und archäologischer Metalloberflächen	41
6. Experimenteller Versuchsaufbau	44
6.1 Testobjekte	44
6.2 Versuchsablauf	45
6.3 Verwendete Messverfahren	47
6.4 Gerätetechnik des Lasers	49

7. Auswertung der Ergebnisse	51
7.1 Modifikations- und Abtragsschwellen	54
7.2 Wellenlängeneinfluss auf den Abtrag	57
7.2.1 Wellenlänge 1064nm	59
7.2.2 Wellenlänge 532nm	62
7.2.3 Wellenlänge 355nm	63
7.2.4 Wellenlänge 266nm	64
7.3 Interpretation der Ergebnisse	65
7.4 Erhöhung der Reinigungsleistung durch Flüssigkeitsbenetzung	71
7.5 Übertragung der Ergebnisse auf grössere Flächen	73
8. Limitation der Anwendungen und Konsequenzen für die Praxis	84
9. Ausblick	86
10. Schlussfolgerung	88
11. Literaturverzeichnis	91
11.1 Zitierte Bibliographie	91
11.2 Weiterführende Bibliographie	94
11.2.1 Literatur zu Eisen	94
11.2.2 Literatur zur Lasertechnik	95
11.2.3 Literatur zur Laserreinigung von Oberflächen	96
12. Anhang	99
12.1 Beschreibung des Lasersystems	99
12.2 Glossar	105
12.3 Tabellen, Diagramme und Abbildungen	108
12.4 REM-Bilder	119
12.5 Verzeichnis der Abbildungen, Tabellen und Diagramme	122

1 Einleitung

Obwohl die ersten Versuche der Laserreinigung in der Restaurierung schon 30 Jahre zurückliegen, war das Interesse auf diesem Einsatzgebiet bis vor 8 Jahren nicht all zu gross, da es keine für diese Anwendung optimal geeigneten Lasersysteme gab. Seitdem jedoch spezielle Laserapparate transportabler, effektiver und flexibler durch manuell führbare Strahlssysteme ausgestattet sind und es Konferenzen und Publikationen über den Einsatz der Laserreinigung gibt, wird die Laserapplikation als eine Methode betrachtet, die zukünftig vielleicht bei bisher unlösbaren Problemen in der Restaurierung helfen könnte. Die wichtigste Eigenschaft dieser Methode ist, dass sie berührungsfrei und sehr kontrolliert eingesetzt werden kann. Die Lasertechnik generell wird dabei in Kapitel 4 vorgestellt.

Die Laserreinigung wurde schon auf anderen, korrodierten Metalloberflächen, wie Silber, Blei, Aluminium und Bronze genauer betrachtet und auch erfolgreich für die Oberflächenreinigung eingesetzt. Im Bezug auf korrodierte Eisenobjekte gibt es bisher kaum Publikationen, obwohl die Anzahl der Objekte sehr gross ist und gewisse restauratorische Probleme bisher nur bedingt gelöst wurden. Deshalb erscheint dies ein interessantes Gebiet zu sein, um grundlegende Reinigungsversuche mit Laserstrahlung durchzuführen. In Kapitel 5 wird ein Teil der bisherigen Anwendungsgebiete für die Laserreinigung zusammengefasst.

Das Laserzentrum der FH Münster (LFM) besitzt als erste Einrichtung in Deutschland ein neuartiges Laserreinigungssystem, welches neben einer hohen Laserpulsenergie die Möglichkeit bietet, vier verschiedene Wellenlängen zu nutzen. Dieses System wird in Kapitel 6 genauer beschrieben.

Derzeit führt das LFM in Kooperation mit dem Westfälischen Landesmuseum, Amt für Bodendenkmalpflege eine Studie zur archäologischen Eisenproblematik durch. Im Rahmen dieser Studie wurde vorliegende Diplomarbeit durchgeführt. Gefördert wird das Projekt von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU).

Unter dem Begriff "archäologisches Eisen" werden alle bei archäologischen Grabungen geborgenen Gegenstände aus Eisen und Stahl zusammengefasst. Diese können auf

verschiedene Weise hergestellt worden sein, d.h. unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen, geschmiedet und unterschiedlich gehärtet bzw. nachbehandelt sein. Zudem treten häufig auch Kombinationen mit anderen Materialien wie z.B. Tauschierungen (aus Silber oder Buntmetallen), Holz, Leder und Textilien auf. Diese Objekte stellen in ihrer Gesamtheit einen komplexen und sehr vielschichtigen Bereich innerhalb der Konservierung von Artefakten aus Metallen dar. In Folge der Eisenkorrosion im Boden können die Korrosionsschichten erheblich anwachsen und das ursprüngliche Volumen des Eisengutes bis zu einem Vielfachen überschreiten. Zur Freilegung der überwiegend harten Schichten stehen dem Restaurator heute fast ausschliesslich mechanische Verfahren zur Verfügung. Hierbei besteht jedoch die Gefahr, dass die Originaloberfläche – oder Teile davon- irreversibel beschädigt werden und somit Informationen der ursprünglichen Nutzung oder Herstellung verloren gehen. In Kapitel 2 wird archäologisches Eisen genauer definiert und in Kapitel 3 werden die heutigen Verfahren zur Reinigung vorgestellt.

Ziel dieser Arbeit ist es herauszufinden, ob anhand von Testreihen der Einsatz der Lasertechnik mit dem Vorteil der berührungslosen, optischen Energie als Reinigungsverfahren von archäologischen Eisenobjekten, im Vergleich zu den herkömmlichen Verfahren eine Alternative darstellt (und ob dabei die Originaloberfläche schonender freigelegt werden kann). Dabei sollen die Vorteile, Möglichkeiten und Grenzen der Laseranwendung eingeschätzt werden. Die Testreihen werden dabei in Kapitel 7 ausführlich beschrieben.

Im Rahmen dieser Arbeit soll auch festgestellt werden, inwieweit sich die unterschiedlichen Wellenlängen auf den Abtrag der Korrosionsschichten und die Oberfläche auswirken. Der Versuchsablauf, die Laseranlage und die angewendeten Parameter der Oberflächenanalysen werden in Kapitel 6 auch beschrieben.

Diese Tests werden dabei auf Originalobjekten ausgeführt, die vom Westfälischen Museum für Archäologie zur Verfügung gestellt wurden.

2 Archäologisches Eisen

2.1 Werkstoff

Das spezifische Gewicht von Eisen liegt bei $7,86\text{g/cm}^3$ und dessen Schmelzpunkt bei 1536°C . Eisen ist in reinem Zustand ein silberweisses, relativ weiches Metall. In reiner Form kommt Eisen in der Natur selten vor, daher sind die wichtigsten Eisenerze Oxidverbindungen.¹ Dazu gehören Magnetit (Fe_3O_4) mit dem höchsten Eisengehalt, Hämatit (Fe_2O_3), Limonit ($\text{FeO}[\text{OH}]$) und sulfidische Erze, wie Pyrit (FeS_2) Magnetkies (FeS), und karbonatische Erze, wie den Eisenspat (FeCO_3).

2.2 Antike Metallurgie

In der Antike wurden Erze abgebaut, die einerseits leicht als eisenhaltig zu erkennen waren, andererseits in einer mit wenig Aufwand reduzierbaren Verbindung aufzufinden sind. Die Eisenerze können nach einer rein mechanischen Aufbereitung (Zerkleinern und Auswaschen des Gesteins) oder einem Röstprozess (Umwandlung in Oxidverbindungen) dem Verhüttungsprozess zugeführt werden.

Man erzeugte dabei das Eisen durch den Rennfeuerprozess² ($1100\text{-}1300^\circ\text{C}$). Dazu erhitze man die Eisenerze mit Holzkohle und erhielt so die Luppe, eine Mixtur aus Eisen, unreaktiertem Eisenoxid, unverbrannter Holzkohle und Schlacke. Durch ständiges Hämmern und Erhitzen der Luppe wurde das Eisen abgetrennt. Das Produkt war in der Regel ein weiches, gut schmiedbares Metall, dessen Kohlenstoffgehalt, wenn der Rennfeuerprozess unter günstigen Bedingungen erfolgte, auch Stahlwerte erreichen konnte.

Man unterscheidet die historischen Eisenarten folgend:

- Schmiedeeisen: kohlenstoffarmes (weniger als $0,1\%$ C) Eisen, das sehr gut schmiedbar aber sehr weich ist.

¹ Herold, K. 1990, S. 64

² In einem einfachen, häufig in den Boden eingelassenen Herd runder oder auch ovaler Form von einigen Dezimetern Durchmesser und ebensolcher Höhe, wird das Feuer in der Regel mit Blasebälgen oder durch einen Luftzug angefacht. Moesta, H. 1983, S. 153

- Stahl: Liegt der Kohlenstoffgehalt zwischen 0,1 bis 2% und ist der Kohlenstoff mit dem Eisen chemisch als Eisencarbid verbunden, so handelt es sich um Stahl.³

Ursachen für eine Qualitätssteigerung kann bei den lokal unterschiedlich zusammengesetzten Erzen liegen. Stofffremde Verunreinigungen (C, Mn, Si, P, S) können je nach ihrem natürlich vorgegebenen Anteil den tatsächlichen Schmelzpunkt des Eisens senken und zur Versprödung des Werkstoffes führen.⁴ Phosphor stärkt und härtet normalerweise Eisen aber macht es spröde, wenn kalt bearbeitet. Schwefel führt dabei nur zur Sprödigkeit.

Kohlenstoff ist das wichtigste Element. Es kann, auch unterhalb des Schmelzpunktes, direkt in das Eisen gelöst werden. Die Phasen, die dabei am meisten gefunden werden, sind weiches Ferrit (reines Eisen), hartes und sprödes Zementit (ein Eisencarbid, Fe_3C), Perlit (Mischung von Ferrit und Zementit), Martensit (Austenit⁵, das in einer Flüssigkeit abgeschreckt wurde und in der stark gestörten Gitterstruktur Kohlenstoff enthält) und Graphit (reiner Kohlenstoff).⁶

2.3 Die chemische Metallverbindung

2.3.1 Struktur und Eigenschaften

Metalle bilden im festen Zustand Kristalle. Das heisst, die Atome, aus denen sie aufgebaut sind, befinden sich in einer regelmässigen räumlichen Anordnung. Fehlt der kristalline Aufbau, so werden die Stoffe als amorph bezeichnet. Der Unterschied zwischen den Metallen und den anderen kristallinen Stoffen, wie z.B. den Salzen oder den teilkristallinen Kunststoffen, besteht in der Form der Bindung zwischen den einzelnen Atomen.

Jedes Atom hat das bestreben, mit seiner äusseren Elektronenschale einen bestimmten stabilen Zustand, den sogenannten Edelgaszustand, anzunehmen. Dieses Ziel wird entweder durch Aufnahme oder durch Abgabe von Elektronen erreicht, wodurch das elektrisch neutrale Atom zum negativen, bzw. positiven Ion wird. Ein solches Ion ist von einem elektrostatischen Feld umgeben und übt eine Kraftwirkung auf seine Umgebung aus.

Metallatome geben grundsätzlich Elektronen ab, bilden also positiv geladene Ionen. Da in einem reinen Metall keine Atome vorhanden sind, die Elektronen aufnehmen, bleiben die

³ Rieder, J. 1981, S. 45-46

⁴ Herold, K. 1990, S. 67

⁵ Dieses kubisch-flächenzentrierte Eisen tritt nur bei über 906°C auf.

⁶ Cronyn, J.M. 1990, S. 176

abgegebenen Elektronen, Valenzelektronen genannt, ungebunden. So entsteht ein Elektronengas.

Die elektrostatischen Kräfte zwischen dem Elektronengas und den positiv geladenen Atomen sind das Kennzeichen der metallischen Bindung.

Die Valenzelektronen sind im Metall frei beweglich. Hierin liegt die Ursache für die gute elektrische und thermische Leitfähigkeit der Metalle.

Es lassen sich auch Atome gegeneinander verschieben, ohne die metallische Bindung aufzuheben. Hierauf beruht die plastische Verformbarkeit der Metalle.

2.3.2 Die kristalline Struktur

Die Atome sind in einem Kristallgitter angeordnet. Eine mit Atomen belegte ebene Schnittfläche durch ein Gitter heisst Gitterebene oder Netzebene.

Die bei den Metallen am häufigsten auftretenden Gittertypen sind das kubisch-flächenzentrierte (kfz), das kubisch-raumzentrierte (krz) Gitter und das hexagonale Gitter dichtester Kugelpackung (hdP). Eisen kann je nach Temperatur kubisch-flächenzentriert oder kubisch-raumzentriert sein.

2.3.3 Die metallurgische Struktur

Reines Eisen ist dadurch gekennzeichnet, dass es nur aus einer Art von Atomen besteht. Dieser Idealfall besteht jedoch nicht, weil stets noch kleine Mengen anderer Substanzen, wie Gase, nichtmetallische Einschlüsse (Schlacken) und auch andersartige Metallatome, im Grundmetall enthalten sind. Fertigt man von einem Eisenstück einen metallographischen Schliff an, so sieht man, dass das Eisen aus zahlreichen kleinen Körnern gebaut ist. Diese oft nur mikroskopisch sichtbare Kornstruktur bezeichnet man als Gefüge. Diese Körner bestehen aus Kristallen, dabei stellt jedes Korn einen einzigen Kristall dar.

Infolge unterschiedlicher Wachstumsgeschwindigkeiten in den einzelnen Kristallrichtungen bilden sich häufig keine glatten ebenen Flächen, sondern es entstehen Kristallskelette, sog. Dendriten oder Tannenbaumkristalle. Eine bestimmte kristallographische Richtung, die vom Kristallsystem und unter Umständen von den Erstarrungsbedingungen, besonders von Verunreinigungen der Metallschmelze⁷, abhängt, wächst viel schneller als alle anderen Richtungen und bildet so den Stamm des Dendriten.

⁷ Bei der Metallschmelze ist nicht eine flüssige Schmelze gemeint, sondern eher eine „feste“ Eisenschmelze, da beim Rennfeuerprozess die Temperatur nicht den Schmelzpunkt von Eisen erreicht.

In anderen, ebenfalls vom Kristallsystem abhängigen Richtungen, wachsen aus dem Stamm die Äste mehr oder weniger regelmässig heraus. Das so entstandene Kristallindividuum ähnelt schliesslich einem Tannenbaum.

Bei der Erstarrung einer Metallschmelze werden äusserst zahlreiche winzige Kristalle (Keime) gebildet, die sich vergrössern und dabei im Wachstum behindern. Die einzelnen Keime können zunächst frei in der Schmelze wachsen und bilden dendritenähnliche Kristallskelette. Im weiteren Verlauf der Erstarrung füllen sich die Skelette auf, und die einzelnen Kristalle vergrössern sich, bis schliesslich die gegenseitige Berührung ein Weiterwachsen verhindert. Die dendritische Form der anfängliche ausgeschiedenen Primärkristalle ist bei reinstem Eisen nicht zu sehen, wohl aber bei verunreinigtem Eisen, da sich beim Kristallisationsprozess die Verunreinigungen nicht gleichmässig verteilen.

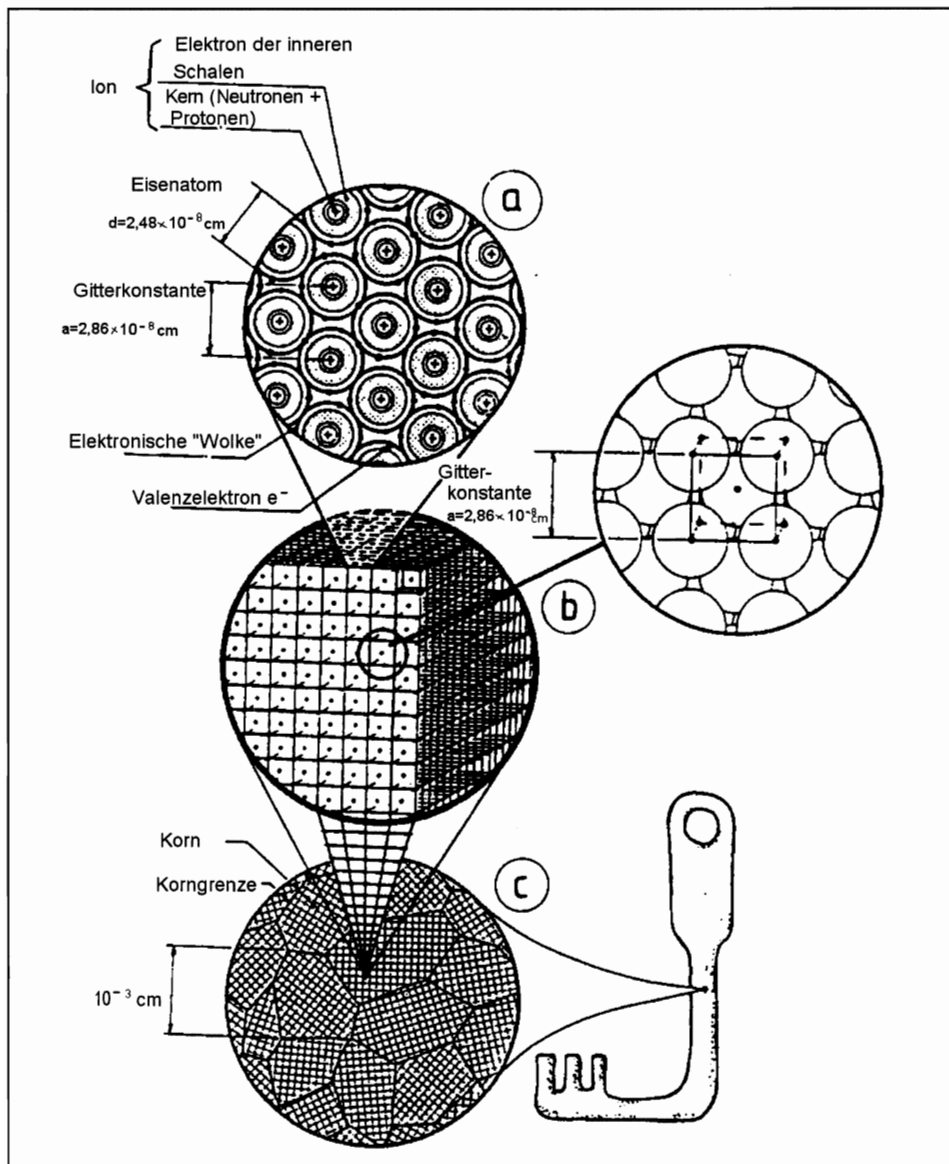


Abb1: a) Eisenatomverbindung, b) die kristalline Struktur, c) die metallurgische Struktur

Je nach den Erstarrungsbedingungen können mehr oder weniger Körner je Volumeneinheit gebildet werden, d.h., die Korngrösse ist abhängig von den Abkühlungsverhältnissen der Schmelze. Auch durch plastische Verformungen und durch Glühungen des bereits erstarrten Eisens sind Veränderungen der Korngrösse und –gestalt im weiteren Umfange möglich.⁸

Eisen muss schmiedetechnisch verarbeitet werden während es noch kirschrot bis gelb glüht, dabei liegt die Temperatur bei 700-1100° C.⁹

Die anfängliche Kornstruktur kann als hexagonale Korngrösse betrachtet werden. Wenn diese Körner durch Hämmern verformt werden, werden sie soweit abgeflacht bis sie zu spröde sind, um noch weiter bearbeitet werden zu können. Falls weitere Verformung oder Hämmern des Eisens erfordert ist, muss das Eisen geglüht werden, um die Streckbarkeit und Geschmeidigkeit wiederherzustellen. So kann der Vorgang auch mehrmals wiederholt werden. Die Zeit spielt dabei ein wichtiger Faktor: wird zu lange gehärtet, führt dies zu Kornwachstum und zu einer Schwächung der Struktur des Objektes, wird zu kurz gehärtet, kann die Verschiedenartigkeit und der übrig bleibende Stress nicht genügend eliminiert werden. Eisen kann dabei bis zu einer Temperatur von 560°C rekristallisieren.

Die Korngrösse hängt demnach von der vorausgegangenen Verarbeitung ab und je feiner das Korn ist, um so grösser werden Verformungswiderstand und Härte.¹⁰

2.4 Vorgang der Korrosion im Boden

Eisenkorrosion hat vielfältige Erscheinungsformen; die Ursache ist jedoch in allen Fällen die gleiche. Der Ursprung aller Korrosionen ist in der thermodynamischen Instabilität des Eisens begründet: Das korrodierende Eisen ist bestrebt, sich aufgrund der thermodynamischen Gesetze in eine chemische Verbindung im Zustand niedrigster Energie zurückzuverwandeln.

Zur Herstellung des Eisens aus dessen Verbindungen (Erze) muss Energie aufgewendet werden. Je grösser bei dieser Umwandlung die aufgewendete Energie war, desto heftiger sucht das Eisen wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückzukehren: es korrodiert.¹¹

Die geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren bei Korrosionsreaktionen sind massgeblich vom Bodentyp, dessen pH-Wert, Sauerstoff-, Wasser- und Salzkonzentration, vorhandenen Mikroorganismen und Temperatur abhängig. Die Verarbeitungsqualität des Eisens spielt auch

⁸ Schumann, H. 1967, S. 108-113

⁹ Dax, W. et al. 1982, S. 38

¹⁰ Scott, D.A. 1991, S. 6-9

¹¹ Bauer, W.P. 1994, S. 40

eine gewisse Rolle, da weiches Eisen weniger stabil ist als Stahl. Im Detail kann der Korrosionsprozess folgendermassen ablaufen:

Die Korrosion im Boden ist vor allem ein elektrochemischer Prozess, d.h. in Gegenwart eines Elektrolyten finden gleichzeitig anodische und kathodische Reaktionen statt. Der Elektrolyt ist das Bodenwasser, das genügend gelöste Salze enthält, um ein guter Leiter zu sein.

Als anodische Reaktion erfolgt die Metallauflösung. Die dabei frei werdenden Elektronen werden bei der Reduktion von Oxidationsmitteln wieder verbraucht (kathodische Reaktion).

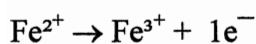
Die Metallkorrosion verläuft nach dem Sauerstoffkorrosionstyp, wenn der pH-Wert des Bodens oberhalb etwa 4 bis 4,5 liegt. In stark sauren Böden kann auch der Wasserstofftyp auftreten.

Anodische Teilreaktion: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

Kathodische Teilreaktion: $\frac{1}{2}\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$ (Sauerstoffkorrosionstyp)



Reines Eisen ist normalerweise mit einem dünnen, an der Luft geformten Sauerstofffilm bedeckt. Wenn Eisen vergraben und einem wässrigen Elektrolyt ausgesetzt ist, schützt dieser Film nicht mehr und das Eisen korrodiert. Eisen oxidiert bei dem anodischen Bereich zu Eisen(II)(Fe^{2+})ionen welche sich herauslösen (siehe anodische Teilreaktion) und weiter oxidiert werden können zu Eisen(III)(Fe^{3+})ionen:



Weil die Korrosion elektrochemisch ist, muss es eine massenausgleichende Reduktionsreaktion bei einem kathodischen Bereich geben, welcher die freigewordenen Elektronen konsumiert (siehe kathodische Teilreaktion). Die Kathode wird durch einen elektrisch leitenden Bereich der Korrosionsschichten gebildet, zu der Sauerstoff Zutritt hat.

Wenn Eisen zuerst mit dem Erdreich in Kontakt kommt, befindet sich der anodische und der kathodische Bereich direkt auf der Metalloberfläche; Fe^{2+} können direkt mit Hydroxidionen (OH^- Ionen) reagieren, um solides $\text{Fe}(\text{OH})_2$ zu formen und eine gewisse Passivierung (Verminderung der Korrosionsrate) kann dabei auftreten.

Wenn die Korrosion weiterführt, wandern die Fe^{2+} Ionen weg von dem anodischen Bereich und untergehen Zweitreaktionen. Diese Zweitreaktionen werden durch die Konzentrationen von Fe^{2+} , O_2 , H^+ und der Präsenz von anderen Anionen gesteuert. Wenn die

¹² Scharff, W. et al. 2000, S. 19

Sauerstoffmengen tief sind, können relativ instabile Eisen(II)Verbindungen, wie Eisen(II)hydroxid, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, und Eisen(II)hydroxychloride, $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ niederschlagen.

Wenn die Sauerstoffmengen jedoch hoch sind und der lokale pH-Wert weniger als ungefähr 6, bleiben die Fe^{2+} -Ionen in Lösung weil die Oxidationsrate von Fe^{2+} Ionen zu Fe^{3+} -Ionen in säurehaltigen Lösungen langsam vonstatten geht. Wenn der Sauerstoffgehalt hoch ist und der lokale pH-Wert grösser als 6, werden alle $\text{Fe}(\text{OH})_2$ welche niederschlagen schnell zu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oxidiert und hydrolysiert. Dieses kann sich mit der Zeit in thermodynamisch stabile Korrosionsprodukte verwandeln, wie Magnetit (Fe_3O_4) unter tiefem Sauerstoffgehalt und Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) bei höherem Sauerstoffgehalt.

Die Eisenoberfläche wird weiter passiviert, da sie langsam mit unlöslichen Eisenkorrosionsprodukten vermischt mit Erd- und Sandpartikeln verdeckt wird. Eine wichtige Konsequenz durch den Aufbau der Korrosionsprodukte ist, dass die Bereiche wo die anodische und kathodische Reaktionen stattfinden, getrennt werden (die kathodische Reaktion findet dann beim äussersten elektrisch leitenden Material, normalerweise Magnetit, statt und die anodische Reaktion bleibt bei der Metalloberfläche) und die Korrosionsrate wird normalerweise dabei vermindert.

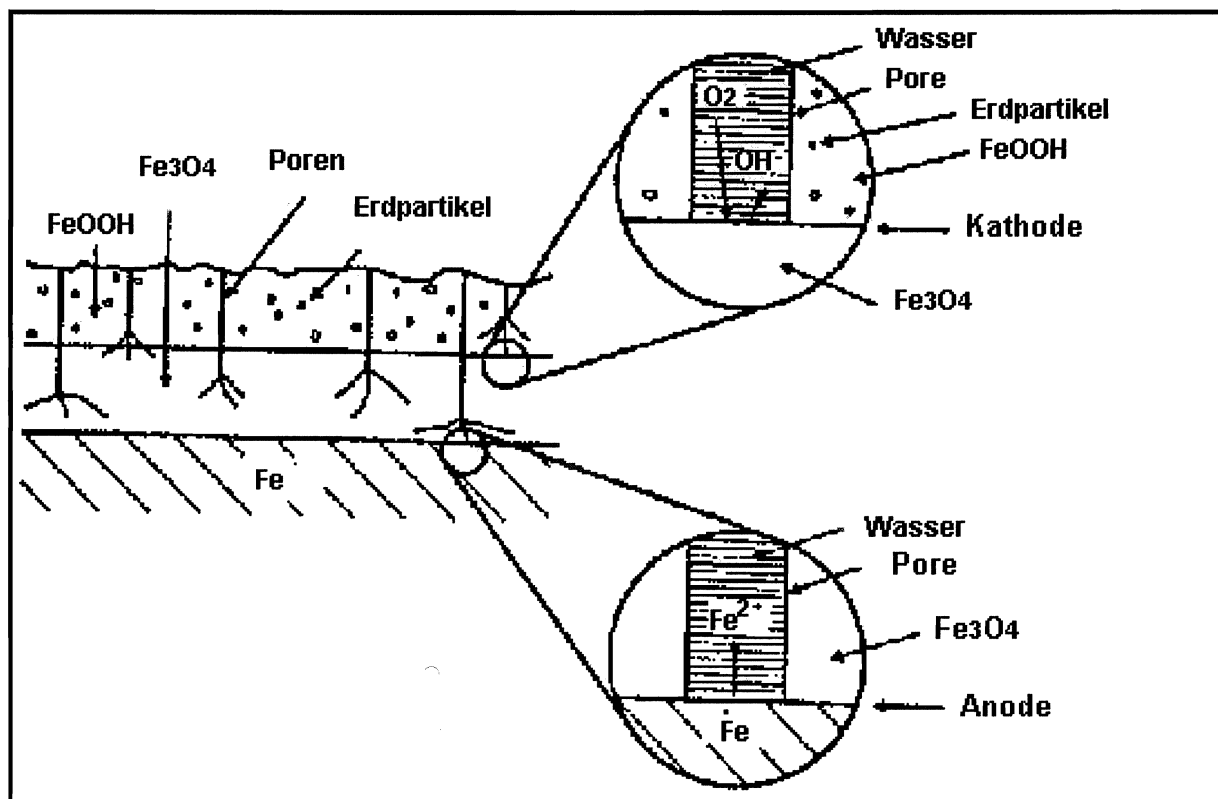
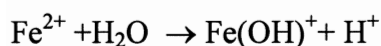


Abb2: Vorgang der Eisenkorrosion im Boden

Durch die Isolation des anodischen Bereichs, steigert sich der Säuregehalt und der Chloridgehalt. Die Poren der Korrosionsprodukte angrenzend zum anodischen Eisenkern füllen sich mit einer säurehaltigen Eisen(II)chloridlösung. Chloridionen konzentrieren sich dort weil sie dazu tendieren die vorherrschenden umgebenden Anionen zu sein und sie eine grosse Mobilität aufweisen.¹³ Ursache dieses Effekts ist die elektrostatische Anziehung zwischen den negativ geladenen Chloridionen und den positiv geladenen Eisenionen. In den Boden gelangen sie in nennenswerten Mengen hauptsächlich über Düngemittel, aber auch aus dem anstehenden Gestein lassen sich Chloride relativ leicht mobilisieren. Von den sonstigen organischen und anorganischen Bodenbestandteilen werden sie nur geringfügig adsorbiert, so dass sie für Korrosionsprozesse in den bodengelagerten Artefakten zur Verfügung stehen.¹⁴

Der Säuregehalt bei dem anodischen Bereich entspringt der Hydrolyse von Eisen(II)ionen wobei sie mit Wasser reagieren und dabei $\text{Fe}(\text{OH})^+$ und H^+ Ionen in Lösung formen;



Solange ein Eisenobjekt korrodiert und Fe^{2+} Ionen produziert, werden Cl^- Ionen hineindiffundieren und sich bei der Eisenkern/Korrosions-Grenze konzentrieren. Der Säuregehalt wird zum grössten Teil durch die Fe^{2+} Konzentration bestimmt.

Weil die Korrosion auf elektrochemischer Basis abläuft, muss das anodische und kathodische Verhältnis das gleiche sein. Die Eisenkorrosionsrate wird normalerweise durch den kathodischen Prozess kontrolliert, weil die anodische Reaktion sehr schnell abläuft.

Wenn gelöster Sauerstoff vorhanden ist und die elektrisch leitenden Schichten (z.B. Magnetit) auf dem Eisen erreichen kann, wird alles Eisen sich in Eisenkorrosionsprodukte umwandeln.

Aber es ist wahrscheinlicher, dass die Korrosion durch den Mangel an Sauerstoff aufgehalten wird. Das umgebende Milieu und die äussere Korrosionsschicht, die das Objekt bedeckt, schränken die Sauerstoffmenge ein und behindern sie dabei die elektrisch leitende Schicht zu erreichen, wo die kathodische Reaktion stattfindet.¹⁵

Das umgebende Milieu, der Boden, lässt sich grob in drei Typen unterteilen: Lehm Boden, Sandboden und Humusboden, zwischen denen es verschiedene Mischformen gibt.

In lehmigem Boden findet nur geringe Bewegungen von Luft und Wasser statt, so dass Korrosionsvorgänge aufgrund des fehlenden Sauerstoffs verlangsamt werden.

¹³ Selwyn, L.S. et al. 1999, S. 217-218

¹⁴ Greiff, S. et al. 2000, S. 319

¹⁵ Selwyn, L.S. et al. 1999, S. 217-219

In sandigen Böden hingegen hat Sauerstoff leichteren Zutritt, und bei Anwesenheit von Wasser kann es zu intensiver Korrosion kommen.

Humusboden hat ein hohes Wasserhaltevermögen und durch die Tätigkeit von Mikroorganismen einen geringen Sauerstoffanteil, wodurch die kathodische Reaktion (Sauerstoffreduktion) unterbunden und so die Korrosion verlangsamt wird.¹⁶

2.4.1 Aufbau von Korrosionsschichten

Archäologische Bodenfunde aus Eisen sind im Fundzustand mit einer mehr oder weniger dicken Agglomeratschicht bedeckt. Je nachdem welche Ionen sich in der Fundumgebung während der jahrhundertelangen Lagerung im Erdboden befanden, konnten verschiedene Eisensalze auf dem Metallkern und in den rissigen und porösen Korrosionsschichten gebildet und angereichert werden.

Bei stark sulfatbelasteten Objekten zeigt sich Jarosit ($\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$) als hellgelbe Ausblühung auf der äusseren Korrosionskruste. Auch können im Randbereich der Agglomeratschicht, an Bruchflächen oder beim Freilegen der Objektoberfläche Carbonate, Sulfide oder Phosphate gefunden werden.

Bei den Endprodukten der Korrosion handelt es sich aber nur um eine begrenzte Anzahl kristalliner Substanzen. Nur selten erlauben die gebildeten Korrosionsprodukte eindeutige Rückschlüsse auf das Korrosionsgeschehen.

Aufgrund der langen Zeiträume, während derer archäologische Eisenfunde im Boden lagerten, wird davon ausgegangen, dass die gebildeten Korrosionsprodukte sich im Laufe der Zeit in thermodynamisch stabile Phasen umwandelten. Bei archäologischen Objekten werden demzufolge hauptsächlich die Phasen Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) und Magnetit (Fe_3O_4) beobachtet. Andere Korrosionsprodukte werden oft nur als Minoritätsphasen gefunden.

Magnetit ist unter stärker reduzierenden Bedingungen als Goethit stabil. Deshalb wird Magnetit zwischen dem Metallkern (falls noch vorhanden) und der äusseren Korrosionsschicht gefunden.

Zu den im Boden stabilen Eisenoxiden gehören dazu noch Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sowie Lepidocrocit ($\gamma\text{-FeOOH}$), Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und Ferrihydrit ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), die generell als extrem schwer lösliche Verbindungen anzusehen sind.¹⁷

¹⁶ Stambolov, T. et al. 1987, S. 14-16

¹⁷ Scharff, W. et al. 2000, S. 15,17,28-29, 39

2.4.2 Lokalisierung der originalen Oberfläche

Der informationsträchtigste Teil eines archäologischen Fundes ist die sogenannte originale Oberfläche, denn sie ermöglicht die Bestimmung der Form und Grösse und damit der ursprünglichen Funktion und des relativen Alters eines Gegenstandes. Die Originaloberfläche liegt in der Regel zwischen einer mehr oder weniger schichtig aufgebauten Folge aus Korrosionsprodukten, der inneren Korrosionsschicht (IKS), durch die das ursprüngliche Metall ersetzt wurde, und der Agglomeratschicht (oder äussere Korrosionsschicht ÄKS), die der Originaloberfläche des Gegenstandes aufliegt; die Agglomeratschicht besteht aus von Korrosionsprodukten imprägnierten und verfestigten Bodenpartikeln.

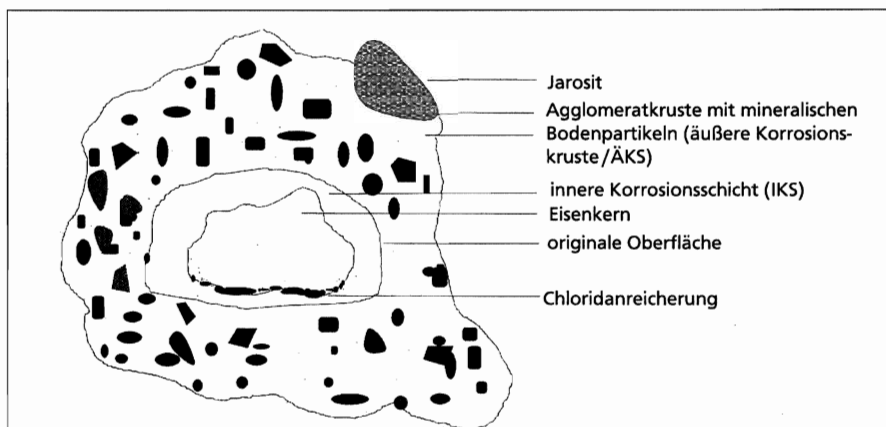


Abb3: Skizzierter Querschnitt durch einen archäologischen Eisenfund.

Zwischen Magnetit und der äusseren Korrosionsschicht kann sich manchmal noch eine dünne Maghemitschicht befinden. Im Bereich der Grenzfläche zwischen Magnetit und Maghemit könnte sich dann die Originaloberfläche des Objektes befinden. Die Maghemitschicht würde dann in die mit bodenmineralischen Partikeln durchsetzte äussere Korrosionsschicht übergehen.¹⁸ Diese sehr dünne Trennlinie der Originaloberfläche, falls sie überhaupt vorhanden ist, müsste freigelegt werden, um die grösstmögliche Information über das Objekt zu erhalten.

¹⁸ Scharff, W. et al. 2000, S. 15, 26

3 Heutige Verfahren zur Reinigung von archäologischem Eisen

3.1 Grundproblematik bei der Oberflächenfreilegung

Der Erhaltungsgrad archäologischer Eisenfunde hängt massgeblich vom Korrosionsgrad der metallischen Substanz ab. Danach können die Funde in verschiedene Gruppen eingeteilt werden, die häufig auftreten :

1. Guter Erhaltungszustand, die Oberfläche ist nur leicht oxidiert
2. Die Originaloberfläche ist noch erhalten mit einer dünnen Schicht an Korrosionsprodukten
3. Die Originaloberfläche ist innerhalb einer dicken Korrosionskruste erhalten, wenig oder gar kein metallischer Kern erhalten
4. Die Originaloberfläche ist innerhalb einer dicken Korrosionskruste erhalten, im Zentrum ein Hohlraum, kein Eisen erhalten
5. Die Originaloberfläche ist durch die innere Oberfläche der dicken Korrosion erhalten, der ehemalige Gegenstand wird nun durch den Hohlraum dargestellt (wird oft in sauerstoffreichem Meerwasser gefunden)¹⁹

Soll das Objekt freigelegt werden, so kann diese Entscheidung aus unterschiedlichen Gründen getroffen worden sein: Objekte, die sonst nicht zu identifizieren wären, Objekte die ausgestellt werden sollen oder Objekte, bei denen erwartet wird, dass eine Freilegung mehr Informationen über die Verarbeitung oder den Verwendungszweck offenlegen könnte.

Zwei Aspekte, welche das Freilegen archäologischer Eisenfunde erschweren, sind zum einen die Notwendigkeit einer stetigen Untersuchung der Korrosionsschichten nach Rückständen oder Spuren²⁰, und zum anderen kann eine klare chemische und farbliche Unterscheidung zwischen Korrosionsschicht und originaler Oberfläche fehlen.

¹⁹ Cronyn, J.M. 1990, S. 182

²⁰ Siehe Kapitel 3.1.1

3.1.1 Berücksichtigung der Informationen in der Korrosion

Korrosionskrusten können viele Informationen über die Verwendungsart und Erhaltung eines Objektes enthalten. Die Kruste kann ehemalige mineralisierte Textilreste oder andere Materialien enthalten, welche mit dem Metall in Berührung standen als es anfang zu korrodieren. Auch kann darin die originale Topographie erhalten geblieben sein, welche durch die Korrosionsprodukte ausgetauscht worden ist. Die Fundstücke können anhand von Röntgenbildern²¹ (Korrosionszustand, mögliche Risse und Hohlräume, eventuelle Materialkombinationen wie Tauschierungen usw.) und des visuellen Eindrucks unter dem Binokular bewertet werden. Es ist möglich die Korrosionsprodukte während des Reinigungsprozesses durch ihre Farbe, Textur oder verschiedene analytische Methoden zu identifizieren.

Verschiedene Methoden der Freilegung können im Bezug auf Zustand des Objektes und Ziel der Arbeit gewählt werden.

3.2 Freilegungstechniken

Die Freilegung ist die wohl höchste Belastung für den Fund im gesamten Restaurierungsprozess. Sie ist notwendig, will man die Originaloberfläche sichtbar machen.

3.2.1 Mechanische Methoden

Diese Methoden werden benutzt um Erde, Krusten und Korrosionsprodukte vom Objekt zu entfernen. Sie haben den Vorteil, dass sie für geübte Konservatoren-Restauratoren eine kontrollierbare Methode darstellen.

Feinwerkzeug

Für die mechanische Freilegung können Skalpelle, Schaber und anderen Feinwerkzeugen verwendet werden. Hierbei ist eine Freilegung der Oberfläche jedoch nur bei gering korrodierten Objekten möglich, da dickere Korrosionsschichten häufig eine sehr harte und verbackene Konglomeratschicht darstellen und mit den genannten Werkzeugen nicht bearbeitet werden können.

²¹ Röntgenstrahlen haben eine kurze Wellenlänge und sie können vom Objekt absorbiert oder ins Objekt eindringen, dadurch kann zwischen Korrosionsprodukten und restlichem Metall unterschieden werden.

Ultraschallwerkzeug

Das Arbeiten mit einem Ultraschall-Feinmeissel oder -Skalpell ermöglicht die Freilegung genau definierter Ebenen. Die hochfrequenten Schwingungen führen zur Zertrümmerung bzw. Pulverisierung der zu entfernenden Auflagen, wobei die gradlinige Auslenkung eine präzise Annäherung an die freizulegende Oberfläche ermöglicht.²² Auch hier muss sehr präzise gearbeitet werden, damit nicht auch die Originaloberfläche bei Berührung zertrümmert bzw. pulverisiert werden kann. Auch wird dadurch nicht so viel Druck auf das Objekt aufgetragen, wie bei einem herkömmlichen Skalpell.

Schleifkörper

Mit den rotierenden Schleifkörpern (z.B. Korund, Siliciumcarbid, Stahl, Diamant) können dicke Korrosions- und Agglomeratschichten entfernt werden, eine exakte und differenzierte Freilegung der Oberfläche ist jedoch, gegeben durch das Schliffbild, nicht möglich. Es kann besonders bei der Verwendung grobkörniger Schleifmittel häufig zu Rissen und Abplatzungen am verbleibenden Material führen.

Auch zu niedrig gewählte Drehzahlen und die damit zwangsläufig verbundenen Erschütterungen sind bei fragilen Materialien häufig die Ursache für Risse, Abplatzungen oder gar Brüche; bei zu hohen Drehzahlen besteht dagegen die Gefahr einer Überhitzung der Schleifstelle. Auftretende Wärmespannungen führen ebenfalls zu Rissbildungen, deren Folgen oft erst nachträglich in Erscheinung treten.²³ Das Objekt kann somit insgesamt geschwächt werden.

Sandstrahlgerät

Das Strahlverfahren kommt bei Eisenobjekten häufig zum Einsatz, da sie eine differenzierte Bearbeitung der Oberfläche ermöglicht. Die Anwendung dieses Verfahrens ist jedoch nicht unproblematisch, da die Wirkung von vielen Faktoren bestimmt wird wie dem Erhaltungszustand eines Objektes, die Art von Korrosionsprodukten und Auflagerungen sowie deren Härte und Stärke, die Eigenschaften des Strahlmittels wie Härte, spezifisches Gewicht, Kornform und Korngrösse, die Auftreffgeschwindigkeit des Strahlmittels, die Form und Grösse der Strahldüse und der Strahlwinkel und Düsenabstand zum Objekt.

²² Fendel, H. 1994, S. 124

²³ Fendel, H. 1994, S. 106-108

Wenn diese Faktoren nicht optimal aufeinander abgestimmt sind, kann die Oberfläche zerstört werden. Gefährdet sind vor allem Reste aus organischem Material, Vergoldungen und Versilberungen, Niello, feine Muster etc., wenn sie nicht von vornherein als solche erkannt werden. Auch können Bearbeitungsspuren vernichtet werden, da ein "einebnender" Effekt auftritt.

Bei der Anwendung eines Strahlverfahrens wird im Prinzip eine grosse Zahl kleiner Partikel stark beschleunigt und auf die Oberfläche eines zu bearbeitenden Objektes geschleudert. Im Moment des Auftreffens kann ein Teil der kinetischen Energie umgesetzt und somit eine Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit herbeigeführt werden. An den Aufschlagstellen wird das zu bearbeitende Material abgetragen. Dabei gilt der Grundsatz, je spröder das beaufschlagte Material, desto leichter wird es vom Strahlmittel angegriffen. Die Strahlmittelbeschleunigung erfolgt durch Druckluft. Bei gleichem Luftdruck lässt die Strahlwirkung unter zunehmendem Düsenabstand kontinuierlich nach. Die vom Strahl bedeckte Fläche vergrössert sich dabei proportional zum Düsenabstand.

Nachteilig ist der hohe Druckluft- und Strahlmittelverbrauch.

Grundsätzlich wird zwischen metallischen, mineralischen und organischen Strahlmitteln unterschieden. Je nach Strahlaufgabe und zur Verfügung stehendem Gerät können harte oder weiche, kugelige oder kantige Strahlmittel in Korngrössen zwischen $9\mu\text{m}$ ($1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$) und 2mm eingesetzt werden. Zur Verfügung stehen:

- *Korund* (Aluminiumoxid), hohe Härte und spitze Kornform

Obwohl Korund gegenüber heiklen Materialien chemisch passiv ist, darf er bei grösseren Korngrössen als flächendeckendes Strahlmittel nur in der ersten Phase der Bearbeitung von Korrosionsprodukten eingesetzt werden, man sollte sich also der beabsichtigten Freilegungsebene bereits genähert, diese aber noch nicht erreicht haben [Normalkorund 44-1410 μm , Edelkorund 9-840 μm].

- *Glasperlen*, mittlere Härte und kugelige Form

Sie haben eine Doppelfunktion, indem sie in der Lage sind bei einer gewissen Schonung zu reinigen und durch die Kugelform die Oberfläche zu verdichten, wobei sie dadurch oft glänzend wirkt [ca. 40-840 μm].

- *organische Strahlmittel*, geringe Härte und hohe Festigkeit

Dabei können Schalen- und Kerngranulate aus Walnusschalen, Aprikosenkernen, Maisspindeln oder Holz verwendet werden, die für leichte Reinigungsarbeiten verwendet werden können, jedoch nur in relativ groben Korngrössen [ca. 0,2-2,4mm] erhältlich sind.

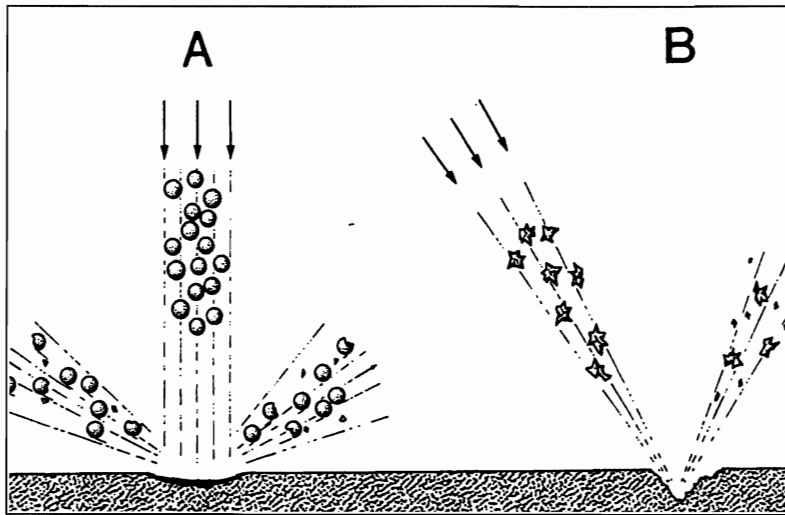


Abb 4: A) Wirkungsweise von Glasperlen, B) Wirkungsweise von Korund

Die Korngrössenauswahl ist immer von der Beschaffenheit eines Objektes abhängig. Für das „Aufbrechen“ dicker Korrosionsschichten bzw. Agglomeratkrusten eignet sich ein grobes und damit schweres Korn am besten. Die besseren Ergebnisse auf der Oberfläche wird man immer mit der grösseren Anzahl kleiner Körner erzielen.²⁴

3.2.2 Wasserstoff-Niederdruckplasma-Methode

Dieses thermische Verfahren kann sowohl zur teilweisen Entsalzung als auch als Vorbehandlung zur Entfernung der Agglomeratkruste von Eisenfunden eingesetzt werden.²⁵ Dieses Reduktionsverfahren (kurz Plasmaverfahren genannt) wurde Mitte der 80er Jahre als Konservierungsmethode hauptsächlich für Eisenfunde vorgestellt, die es ermöglicht, die Originaloberfläche in kurzer Zeit mit Skalpell freizulegen.

Die Objekte werden in einem reduzierenden Plasma²⁶ einer Hochfrequenz-Niederdruckentladung ausgesetzt. Die Behandlungstemperatur liegt zwischen 120-300°C. Die Gaszusammensetzung enthält oft Wasserstoff, Methan, Argon oder Stickstoff.²⁷

In der Plasmaanlage des Schweizerischen Landesmuseums werden die Eisenobjekte nur mit einer Mischung aus Wasserstoff und Argon bei 120°C über ungefähr 6h behandelt. Diese tiefe

²⁴ Fendel, H. 1994, S. 115-121

²⁵ Auf die Entsalzung wird in dieser Arbeit nicht näher eingegangen, da sie eine andere Problematik darstellt.

²⁶ Vierter Aggregatzustand: Der in Gasentladungen auftretende Plasmazustand, in den jedes Gas bei sehr hohen Temperaturen übergeht, unterscheidet sich durch das Auftreten frei beweglicher Ladungen (Elektronen und positive Ionen) grundsätzlich von den anderen Aggregatzuständen.

²⁷ Scharff, W. et al. 2000, S. 67

Temperatur wird eingesetzt, damit man sicher sein kann, dass keine metallurgische Veränderungen stattfinden könnten.²⁸

3.2.3 Thermische Verfahren im Ofen

Dieses Verfahren kann als Vorbehandlung zur Entfernung der Agglomeratkruste eingesetzt werden. Die Oberfläche kann nach einer thermischen Behandlung im Ofen leichter freigelegt werden als bei unbehandelten Objekten. Dabei können die Korrosionsprodukte in neutraler oder reduzierender Atmosphäre behandelt werden, wobei die Behandlungstemperaturen zwischen 250-350°C und die Dauer bei 15 min bis 2,5 h liegen.²⁹ Bei diesen Temperaturen kann jedoch eine metallische Gefügeveränderung und somit ein Informationsverlust bei abgeschrecktem³⁰ Stahl geschehen.³¹

Bei der thermischen Einwirkung kommt es zu einer Dehydroxilierung, in geringerem Masse auch zu einer Dehydratisierung der Korrosionsprodukte, denn bei den gängigen Behandlungstemperaturen geben hydrat- und hydroxidhaltige Verbindungen Wasser ab. Dadurch kommt es zu den beobachteten Schwundrissen, die das Gefüge der Korrosionsprodukte auflockern.³²

3.3 Diskussion

Alle Konservierungsbehandlungen werden angewendet, um die Stabilität und Lesbarkeit des Objektes zu erhöhen und vor weiterem Zerfall zu schützen. Ob man gewisse Korrosionsschichten überhaupt entfernt, wie weit und auf welche Weise, hängt in erster Linie vom Erhaltungszustand des jeweiligen Fundes ab und von den Informationen, die man erhalten möchte. Normalerweise wird jedoch versucht, die ursprüngliche Form des Objektes wiederherzustellen, um einen wissenschaftlich und museal auswertbaren Befund zu erhalten. Die Korrosionsschicht wird auch bis zur Originaloberfläche abgetragen, um die vorhandenen Chloride besser auswaschen zu können und Oberflächendetails wie Herstellungsweise und Dekoration aufzudecken. Diese Nachweise sollten so detailliert wie

²⁸ Schmidt-Ott, K. Boissonnas, V. 2001, noch nicht veröffentlicht

²⁹ Mit Temperaturen unter 200°C konnten keine erkennbaren Verbesserungen der Freilegung erzielt werden.

Müsch, E. 1997, S.135

³⁰ Damit ist das schnelle Abkühlen des Stahls nach dem Erhitzen gemeint. Dies erfolgt meist in Wasser oder Öl.

³¹ Bei Objekten aus Stählen, die in schmiedetechnischen Vorgängen des Härtens austenitisiert bzw. martensitiert wurden, kann bei solchen Temperaturen Martensit umgewandelt werden und es besteht ein Informationsverlust in der Veränderung der Originalhärte. Der schmiedetechnische Vorgang des Härtens bleibt jedoch weiterhin nachweisbar. Müsch, E. 1997, S. 138

³² Scharff, W. et al. 2000, S. 67

möglich erhalten werden. Dies und der Schutz vor weiterem Verfall sind die wichtigsten Ziele der Konservierung.

Aber mechanische Methoden sind oft von dem Risiko begleitet, die Objekte durch zu hohen Druck zu beschädigen. Das grösste Problem dabei ist es, eine schonende Behandlung zu finden, die dem Objekt nicht schadet oder Schaden auf ein Minimum begrenzt.

Obwohl die Laserausrüstung sehr teuer ist, hat sie eine Anzahl von Vorteilen gegenüber traditionellen Methoden. Der Laser kann in der Intensität und Fokussierbarkeit kontrolliert werden, damit das Gerät für präzise und grossflächige Arbeiten genutzt werden kann. Der Laser ein berührungsloses Werkzeug, welches auch auf extrem fragilen Oberflächen schnell und einfach mit exakter Positionierung und Präzision angewandt werden kann. Der Laserreinigungsprozess hinterlässt keine Chemikalien oder Rückstände auf dem Material. Gleichzeitig ist es für den Restaurator ungefährlich, welcher die Regeln der Sicherheit beachtet. Der grösste Vorteil beim Gebrauch des Lasers ist, dass er eine grosse Auswahl (verschiedene Wellenlängen und Energien) bietet, um das richtige Lasersystem für jede einzelne spezifische Materialgruppe zu finden.

4 Lasertechnik

4.1 Prinzipien des Lasers

Der Begriff Laser ist eine Abkürzung und bedeutet „Light amplification by stimulated emission of radiation“ (Lichtverstärkung durch stimulierte Strahlungsemission).

Rund 40 Jahre nach der Entwicklung des ersten Lasers³³ gibt es eine enorme Vielfalt von Lasertypen. Die physikalischen Grundlagen sind jedoch stets die gleichen, da alle Laser eine Form von Strahlung mit den gleichen Eigenschaften liefern; *scharf gebündelt*, *einfarbig* und mit zum Teil sehr hoher *Intensität*. Um dies zu vollbringen, benötigt man prinzipiell immer drei Grundelemente: ein Lasermedium, in dem die *stimulierte Strahlung* erzeugt wird, eine Energiequelle und einen Resonator, mit dem die Laserstrahlung verstärkt wird.

4.1.1 Elektromagnetische Wellen

Laserstrahlung ist genauso wie das von der Sonne oder einer Glühbirne ausgesandte Licht, eine elektromagnetische Strahlung. Die elektromagnetische Strahlung breitet sich in Wellenform aus. Eine Welle wird durch ihre *Wellenlänge* λ charakterisiert. Man meint damit den Abstand eines Wellenberges vom benachbarten Wellenberg. Die Wellenlänge ist ein Mass für die *Energie*, die in der Welle transportiert wird.

Oft wird die Energie nicht durch die Wellenlänge sondern durch die *Frequenz* (f) ausgedrückt. Die Frequenz der Lichtwelle gibt die Zahl der Schwingungen pro Sekunde an. Sie ist umgekehrt proportional zur Wellenlänge, d.h. wenn die Wellenlänge gross ist, ist die Frequenz klein und umgekehrt. Die Einheit der Frequenz ist Herz (Hz).

Alle Wellenlängen der elektromagnetischen Strahlung werden in einem sogenannten *elektromagnetischen Spektrum* wiedergegeben, das die unterschiedlichen Wellen nach ihrer Wellenlänge bzw. Frequenz ordnet. Die energiereichste Strahlung ist die kosmische Strahlung. Sie hat die kleinste Wellenlänge, also die grösste Frequenz; darauf folgt die

³³ siehe 5.1 Geschichtlicher Überblick

Röntgenstrahlung. Als sichtbares Licht bezeichnet man den Anteil des elektromagnetischen Spektrums von ca. 400 bis 750 Nanometer (nm). Da in dieser Skala Rot die längste Wellenlänge hat, liegt oberhalb von 750nm der Infrarotbereich und umgekehrt unter dem kurzwelligen Violett das Ultraviolett.

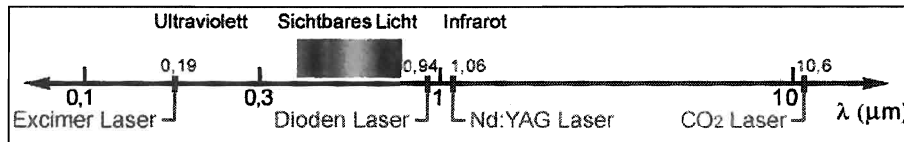


Abb 5: Der Spektralbereich einiger Laser.

Die Beschreibung des Lichts als elektromagnetische Strahlung ist keine vollständige Charakterisierung. Licht hat nicht nur Wellencharakter, sondern auch Teilchencharakter. Man kann Licht daher auch als Teilchen-Strahlung annehmen, in der die Teilchen bestimmte Energiewerte haben. Die „Lichtteilchen“ werden als *Lichtquanten* oder *Photonen* bezeichnet. Die *Intensität* wird durch die Höhe des Wellenberges bestimmt. Diese charakteristische Höhe wird *Amplitude* genannt. Je höher die Amplitude ist, desto grösser ist die Intensität. Die Intensität lässt sich zudem auf die Fläche normieren, bezeichnet als *Energiedichte*. Diese wird grösser, wenn mehr „Lichtteilchen“ pro Fläche vorhanden sind; sie steigt also mit wachsender Photonenzahl.

4.1.2 Aufbau eines Lasers

Das aktive Medium

Als Lasermedien können die verschiedensten Materialien dienen: Gase, Flüssigkeiten oder Festkörper. Voraussetzung ist, dass sie eine gewisse Eigenschaften besitzen, nämlich: durch *stimulierte Emission* Licht, oder allgemein elektromagnetische Strahlung, zu verstärken.

Die stimulierte Emission entsteht durch Anregung der Ionen, Atome oder Moleküle des jeweiligen Lasermaterials.

Atome bestehen aus einem positiv geladenen Kern, um den herum sich negativ geladene Teilchen (Elektronen) bewegen. Nach dem Schalenmodell von Nils Bohr können die Elektronen jedoch nur ganz bestimmte Abstände vom Kern einnehmen. Sobald sie nun Energie aufnehmen in Form von Wärme, Strahlung, durch Zusammenstoss mit schnellen Teilchen oder aus starken elektrischen Feldern, können sie auf eine höhere Stufe springen.

Je grösser die aufgenommene Energie ist, desto höhere Stufen können sie erreichen.

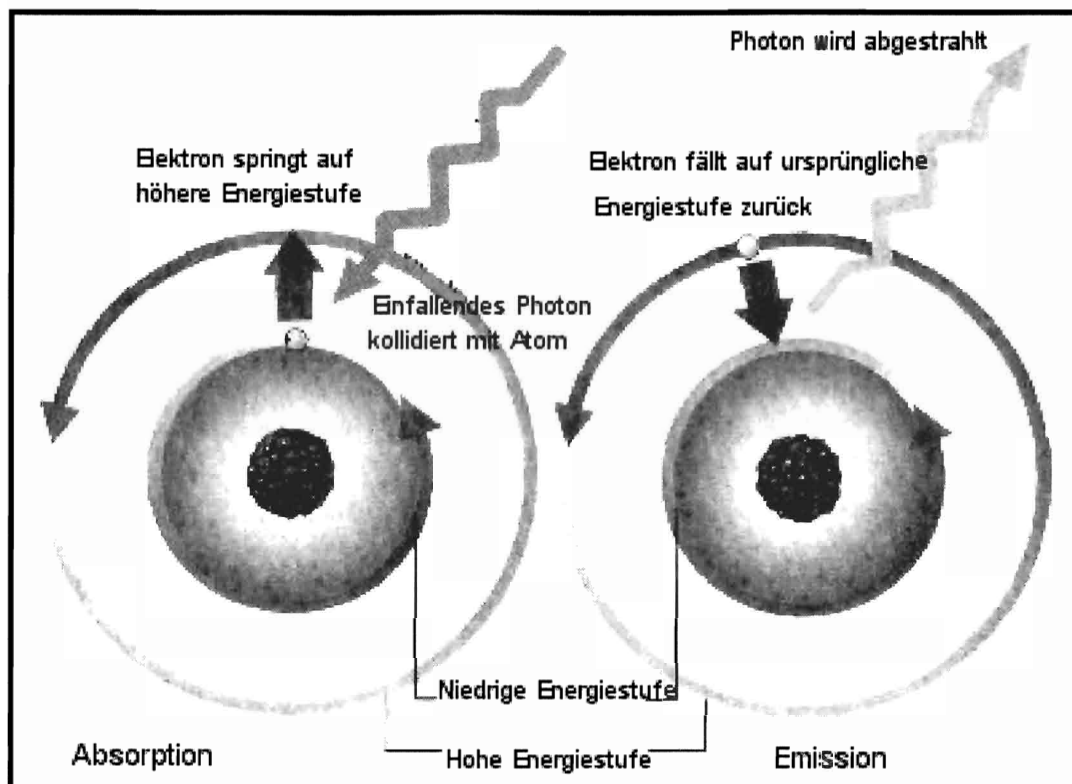


Abb 6: Die Entstehung von Licht.

Atome nehmen Licht (Photonen) nur in ganz bestimmten Portionen auf. Es gibt drei Prozesse, die bei der Anregung eines Atomes auftreten können:

- **Absorption** Wenn man Licht einstrahlt, dessen Photonen so viel Energie haben wie den Stufenabständen entspricht, können die Elektronen auf eine höhere Stufe gelangen. Das Atom nimmt ein Photon einer bestimmten Wellenlänge bzw. Frequenz auf, es absorbiert dieses Photon.
- **Spontane Emission** Im angeregten Zustand verweilt das Elektron nur ca. 10^{-8} Sekunden. Dann springt es spontan wieder auf die untere Stufe zurück. Dabei gibt es das aufgenommene Photon wieder ab, das sich nun in eine beliebige Richtung weiterbewegt, also spontan ausgestrahlt (emittiert) wird.
- **Stimulierte Emission** Wird ein zweites, gleichgroßes Photon wie das erste eingestrahlt, so kann das zweite Photon das angeregte Elektron veranlassen, wieder in den unteren Zustand überzugehen, bevor es spontan „nach unten“ fallen würde. Dabei werden sowohl das absorbierte Photon als auch das zweite aufgenommene Photon gleichzeitig und mit derselben Phase wieder ausgestrahlt. Beide Photonen bewegen sich anschliessend in die gleiche Richtung weiter. Dieser Vorgang wird stimulierte oder induzierte Emission genannt, weil die Ausstrahlung durch das zweite Photon „erzwungen“ wird. Da sowohl die

Ausstrahlungsrichtungen als auch die Phasen und die Wellenlängen der beiden Photonen absolut gleich sind, wird das emittierte Licht intensiver.

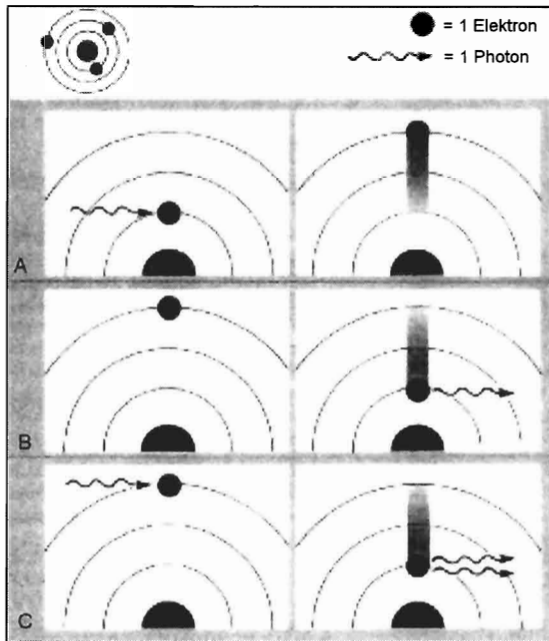


Abb 7: Die wichtigsten Prozesse bei der Anregung von Atomen: A) Absorption, B) spontane Emission, C) stimulierte Emission

Setzt sich dieser Prozess fort, so kommt es zu einer Verstärkung und eine Laserstrahlung hoher Intensität entsteht, da die Anzahl der Photonen gleicher Grösse und Richtung vervielfacht wird.

Die Energiezufuhr (die Pumpquelle)

Es muss dafür gesorgt werden, dass es viel mehr angeregte als nichtangeregte Atome im Lasermedium gibt, dass also viel mehr Elektronen im angeregten als im Grundzustand sind. Es muss eine Umkehr in der Besetzung der Energieniveaus stattfinden. Diese wichtige Voraussetzung für die Laserstrahlung wird *Inversion* genannt.

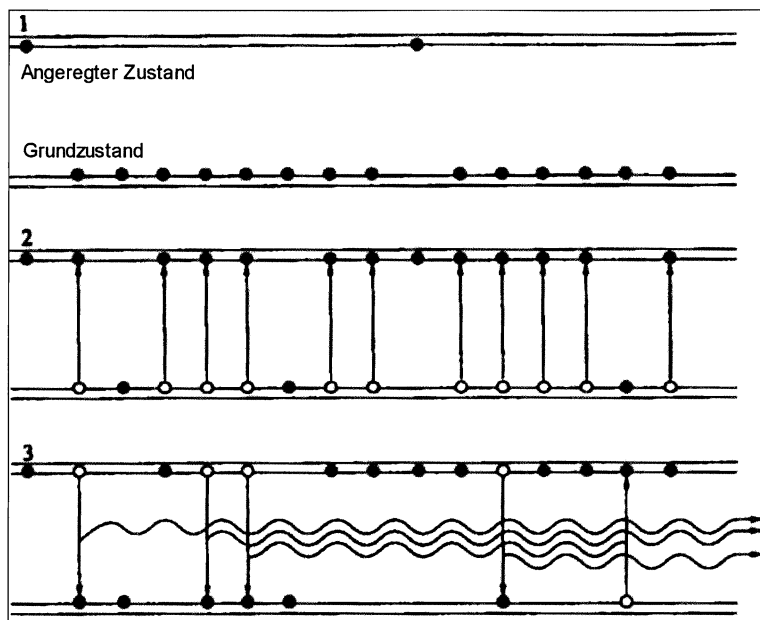


Abb 8: Inversion

Die Energiezufuhr zur Erzeugung der Inversion ist von Laser zu Laser verschieden, da sie vom Lasermaterial bestimmt wird. Laser werden auf unterschiedlichste Art und Weise angeregt:

- *Mit Lichtquellen:* wie Blitzlampen, kontinuierlichen Leuchtstoffröhren oder einem zweiten Laser (z.B. Excimerlaser für Farbstofflaser).
- *Mit einer Gasentladung:* hierbei wird eine Inversion durch Elektronenstoß in einer Gasentladungsröhre erzeugt. Elektronen nehmen durch Beschleunigung in einem elektrischen Feld Energie auf, die sie dann durch Zusammenstoß mit Atomen, Molekülen oder Ionen des laseraktiven Gases abgeben.
- *Mit chemischer Anregung:* Es entstehen chemische Reaktionen, bei denen Wärme frei wird. Mit dieser freiwerdenden chemischen Energie wird das Lasermaterial angeregt.

Der Resonator

Nachdem die Pumpenergie eine Besetzungsinversion im Lasermaterial erzeugt hat, gibt es zunächst spontane Ausstrahlung in alle Raumrichtungen. Diese induzieren dann weitere Emissionen in Nachbaratomen, der "Lawineneffekt" tritt ein. Ein für die Laserwellenlänge nahezu 100% reflektierender Spiegel, der auf einer Seite des Mediums aufgestellt wird, reflektiert die Strahlung weiter; der Strahl wird *rückgekoppelt*. Ein zweiter Spiegel auf der

anderen Seite kann ebenso das Laserlicht zurückreflektieren. Dadurch kann der Laserstrahl durch weitere stimulierte Emissionen verstärkt werden.

Wenn der zweite Spiegel *teildurchlässig* ist, also eine Reflexion unter 100% besitzt, wird ein Teil des Lichtes dort nicht zurückgeworfen, sondern durchgelassen. Der Laserstrahl wird *ausgekoppelt*. Diese Spiegelanordnung wird Resonator genannt.

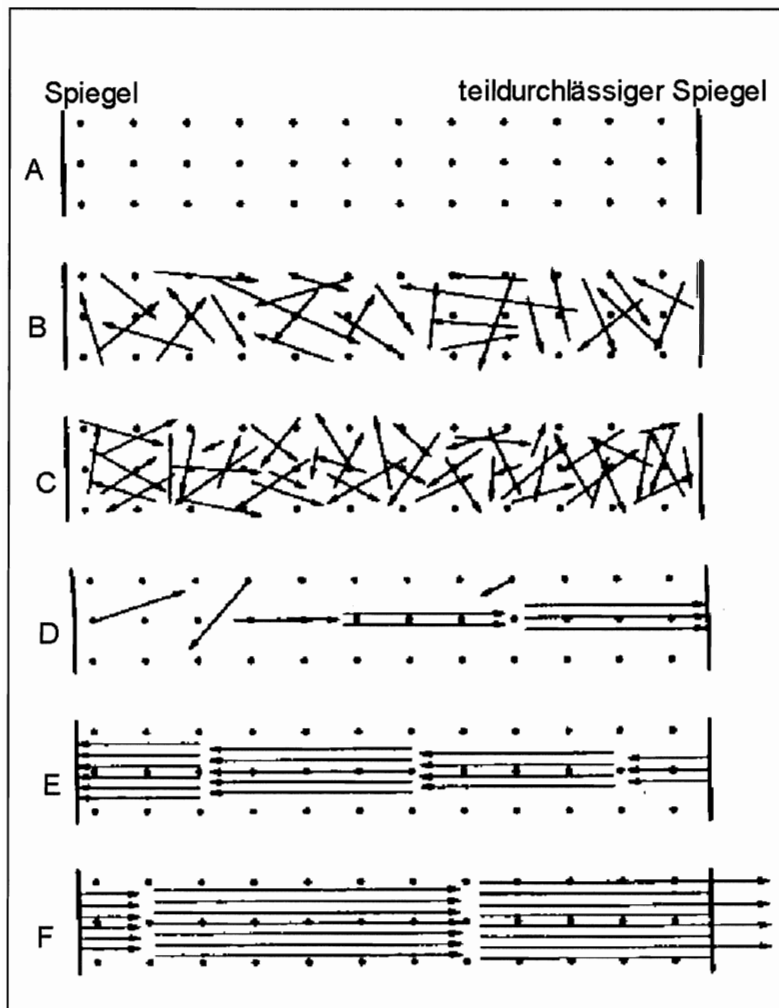


Abb 9: Verstärkungsstadien: A) abgestellter Laser, B+C) anfängliches Zufallsstadium, D) Anfangsstimulation, E) Verstärkung, F) kohärenter Strahl

In einem optischen Resonator können nicht nur Wellenformen entstehen, die exakt parallel zur Spiegeloberfläche verlaufen, sondern auch solche, die einen kleinen Winkel zur Spiegelnormalen haben. Die Spiegel oder auch das verstärkende Medium haben einen begrenzten Durchmesser von einigen Millimetern bis Zentimetern. Die Lichtwelle, die auf diese Begrenzung trifft, wird durch Beugung verändert. Diese Beugungsstruktur wird wiederum durch Beugung verändert etc. Letztlich stellt sich eine Intensitätsstruktur ein, die

von der Geometrie des Resonators abhängt, z.B. von den Begrenzungen, der Form und dem Abstand der Spiegel. Man nennt diese Strukturen, die sich im stationären Fall von Umlauf zu Umlauf reproduzieren, die *Wellenformen*, *Eigenschwingungen* oder *Moden* des Resonators.³⁴ Bei einem Vielmodenbetrieb spricht man von einem *Multimodenstrahl* und bei besonderer Strahlreinheit von einem *Monomodenstrahl*.

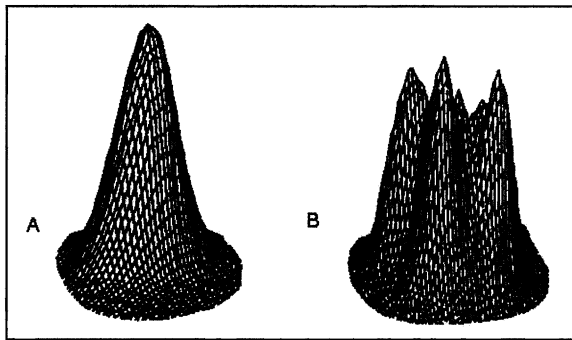


Abb. 10: A) Monomodenstrahl, B) Multimodenstrahl

Die Erzeugung kurzer intensiver Pulse:

Es gibt kontinuierlich arbeitende Laser und solche, wie den Rubinlaser, die im Pulsbetrieb arbeiten. Die Zeitdauer eines solchen Pulses liegt im normalen Betrieb zwischen einer tausendstel und einigen milliardstel Sekunden. Mit besonderen Techniken (z.B. Güteschaltung) lassen sich die Pulsdauern sogar nochmals verringern, so ist die Lasertechnik bis heute in den Femtosekundenbereich (10^{-15} Sekunden) vorgedrungen. Das Prinzip der Güteschaltung (Q-Switch) wird durch eine Energiespeicherung im Resonator und einer plötzlichen Freisetzung dieser Energie zustandegebracht. Laser können im Pulsbetrieb sehr hohe Pulsspitzenleistungen liefern. In Verknüpfung mit der genauen Fokussierbarkeit erhält man hohe Energiedichten (Joule pro Fläche).³⁵

Armsystem:

Um das Licht zur Oberfläche, die behandelt werden soll zu senden, gibt es drei Möglichkeiten: Die erste besteht darin, den Strahl direkt auf das Objekt zu lenken, indem entweder der Laserkopf oder das Objekt bewegt wird. Bei der zweiten wird ein Gelenkarm mit Spiegeln benutzt. Die dritte Möglichkeit verwendet zur Übertragung von Laserstrahlen eine optische Glasfaser, die als flexible Lichtführung dient.³⁶

³⁴ Weber, H. 1998, S. 38

³⁵ Anders-von Ahlften, A. 1989, S.16

³⁶ Boquillon, J.P. 1997, S. 103

4.1.3 Laserstrahlung

Kohärenz:

Zwei Lichtwellen können sich überlagern. Haben sie die gleiche Wellenlänge, tritt der Effekt der *Interferenz* ein. Durch Interferenz der Wellenzüge kann seine Amplitude wachsen oder schrumpfen, je nachdem ob sich die Wellenberge (und damit die Intensitäten) addieren oder subtrahieren. Dies hängt davon ab, wie sich die Wellenzüge überlappen, ob sie in *Phase* (deckungsgleich) sind oder nicht.

Bei der Ausstrahlung des Laserlichts haben alle Wellenzüge die gleiche Amplitude und Frequenz. Die Ausbreitung dieser Wellenzüge ist sowohl zeitlich als auch räumlich synchronisiert, sie laufen im “Gleichschritt“. Die Wellenzüge entstehen zur gleichen Zeit und bewegen sich in die gleiche Richtung fort; sie sind *zeitlich* und *räumlich kohärent*. Diese starke Ordnung führt durch Interferenz zu einer grossen Laserstrahlungsintensität, weil sich die Wellenberge, die ja ein Mass für die Intensität dieser Lichtwelle sind, addieren.

Die elektromagnetische Strahlung ist nur dann kohärent, wenn die Wellenzüge phasenrichtig ausgesandt werden und auch lang genug sind, um nach unterschiedlichen Wegstrecken noch zu interferieren. Sonst gibt es keine merkliche Interferenz und damit Verstärkung. Dieses kohärente Licht, zeichnet den Laser gegenüber dem Licht aller anderen Lichtquellen, wie Glühbirne oder Sonne, aus, bei denen die Lichtstrahlen zu beliebiger Zeit und in unregelmässigen Abständen in alle Richtungen laufen.

Monochromasie:

Das Licht, das ein Laser aussendet, besitzt eine ganz bestimmte feste Wellenlänge. Daher ist dieses Licht von einer solchen *spektralen Reinheit* wie das keiner anderen Lichtquelle. Man spricht deshalb von einfarbigem oder monochromatischem Licht. Weisses Licht einer Glühlampe beispielsweise, welches auf den ersten Blick auch einfarbig erscheint, ist bekanntlich aus vielen Farben (d.h. verschiedenen Wellenlängen) zusammengesetzt. Laserlicht dagegen besitzt nur eine einzige Wellenlänge, es hat eine extrem geringe *Linienbreite*. Deshalb erhält man mit dem Laser auch eine sogenannte *hohe spektrale Intensität*. Der Begriff der “Einfarbigkeit“ oder Monochromasie ist aber nicht nur auf den Bereich des sichtbaren Spektrums beschränkt, sondern wird für das gesamte elektromagnetische Spektrum verwendet.

Besondere Techniken bieten die Möglichkeit, die ausgesante Wellenlänge im Spektralbereich zu verschieben. Dazu zählt die Frequenzvervielfachung. Schickt man Licht einer Wellenlänge

bzw. einer Frequenz mit extrem hoher Intensität durch geeignete Kristalle, so tritt danach nicht nur Licht derselben Frequenz wieder aus, sondern auch Licht der doppelten, dreifachen Frequenz usw. Jedoch ist die Intensität dieses Lichtes deutlich geringer. Durch diese Technik kann ein Neodym YAG-Laser statt Licht der Wellenlänge 1064nm auch 532nm ausstrahlen.

Fokussierbarkeit:

Aufgrund der räumlichen Kohärenz sind Laser in der Lage, Lichtbündel von nur wenigen Millimetern Durchmesser auszustrahlen. Die Wellenzüge bewegen sich nahezu parallel, d.h. der Strahldurchmesser nimmt nur minimal mit der Entfernung zu. Man sagt auch, die *Strahldivergenz* ist gering oder der Laserstrahl hat eine grosse *Bündelungsschärfe*. Ein solcher, scharf gebündelter Strahl lässt sich mit Linsen auf einen winzigen Punkt konzentrieren. Der Fokuspunkt kann bis auf einen kleinen Durchmesser von weniger als einem hundertstel Millimeter gebracht werden.

Intensität:

Da Laserlicht kohärent ist und eine hohe Bündelungsschärfe aufweist, kann die Intensität durch Fokussierung noch enorm gesteigert werden, besonders bei Lasern, die schon ohne Fokussierung eine grosse Intensität haben. Es lassen sich daher auch höhere Temperaturen als die der Sonne mit kohärentem Laserlicht erzeugen. Daher lässt sich jedes bekannte Material heute mit dem Laser verdampfen.³⁷

4.2 Absorption von elektromagnetischer Strahlung

Der Abtrag von Schichten ist grundsätzlich nur möglich, wenn die Laserstrahlung vom Material ausreichend absorbiert wird. Die Art wie der Laserstrahl auf das Material wirkt, hängt von den Strahlparametern, wie der Wellenlänge und Intensität, und den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Materials ab. Wenn ein Laserstrahl zwischen eine Grenze zweier Medien, zum Beispiel zwischen Luft und einem Material, wird ein Teil des Strahls reflektiert und der Rest absorbiert. Dies hängt u.a. auch von der Oberflächenrauheit ab. Eine rauhe, diffus reflektierende Oberfläche absorbiert eine grössere Menge der Energie des Laserstrahls als eine glatte, wie ein Spiegel reflektierende Oberfläche des gleichen

³⁷ Anders-von Ahlften, A. 1989, S. 19-23

Materials.³⁸ Absorbierende Oberflächen können eine höhere Temperatur erreichen, als reflektierende Oberflächen. Materialien mit einem niedrigen Siedepunkt können verdampfen, währenddessen Material mit einem hohen Siedepunkt unberührt erscheinen kann.³⁹

Das bedeutet, die Eigenschaften der abzutragenden Schichten, ihre Absorption, Wärmeleitung, Verdampfungs- und Zersetzungstemperatur, sowie die drei Größen der Laserstrahlung, die Leistungsdichte, Wechselwirkungszeit und Wellenlänge, sind für den Prozess von entscheidender Bedeutung.

Auf der atomaren Stufe wird die Laserstrahlung in einem Festkörper durch Interaktion mit freien Elektronen (wie bei einem Metall), gebundenen Elektronen oder Gittervibrationen absorbiert. Durch Absorption eines Photons gewinnt ein freies Elektron an kinetischer Energie, ein gebundenes Elektron kann zu einer höheren Energiestufe gereizt werden genauso wie ein Kristallgitter. In einem Metall erscheint die Absorption innerhalb einer sehr dünnen Oberflächenschicht, typischerweise einige Nanometer. Bei einem Nicht-Metall penetriert die Strahlung tiefer in das Material bis zu einer Tiefe von einigen Mikrons.⁴⁰

4.3 Abtrag von Oberflächenschichten

Die physikalischen Prozesse, welche den Laserabtrag bewirken, können sehr komplex sein. Umwandlung von elektromagnetischer Energie (des Laserstrahls) in elektronische, thermische, chemische und mechanische Energie auf der Oberfläche ergibt einen Anstieg des Ausstosses von Material in der Form von Atomen, Molekülen, Cluster (Anhäufungen), negative und positive Ionen, Elektronen und Photonen.⁴¹

Prinzipiell gelingt die Trennung verschiedener Schichten nur zuverlässig, wenn der Laserstrahl nicht kontinuierlich auf die zu reinigende Fläche wirkt, sondern unterbrochen wird. Auf diese Weise wird verhindert, dass sich die Energie in den unteren Schichten ausbreitet und auch diese zerstört.

Eine Anzahl von verschiedenen Reinigungsmechanismen können entstehen, welche von der Wahl der Einsatzbedingungen abhängen.

³⁸ Cooper, M. 1998, S. 40

³⁹ Asmus, J.F. 1986, S. 8

⁴⁰ Cooper, M. 1998, S. 41

⁴¹ Cooper, M. 1998, S. 39

J.Asmus⁴² schlug die folgenden Mechanismen vor, welche auftreten könnten:

1. Selektive Verdampfung der Verschmutzung
2. Abtrag durch schnell ausdehnende Verdampfung (dies kann stattfinden, indem vor der Bestrahlung der Oberfläche ein dünner Wasserfilm oder Alkohol auf die Verschmutzung aufgetragen wird)
3. Thermische oder photoinduzierte Zersetzung einer Oberflächenschicht, welche anschliessend einfach durch Abwaschen entfernt wird
4. Abtrag einzelner Partikel auf der Oberflächenschicht durch selektive Anregung der Partikel oder dem Substrat
5. Ablation⁴³ der Schicht
6. Schichtabtrag der Verschmutzung durch unterschiedliche Wärmeausdehnung des Grundmaterials und der Verschmutzung
7. Spallation der Schmutzschicht veranlasst durch eine Schockwelle

Die Abtragsmechanismen können je nach Wellenlänge, Pulsdauer, Energiedichte, Umgebungsgas und Material, als verschiedene Wechselwirkungen einzeln oder in Kombination auftreten. Unter Berücksichtigung von effektiver Krustenentfernung muss jedoch die Abwesenheit von Schäden am Trägermaterial vorherrschen. Die präzisen Abtragsmechanismen bei Kunstobjekten mit inhomogenen Schichten sind nur unzureichend erforscht, da die Zusammensetzungen sehr variieren und genauere Analysen schwer durchzuführen sind. In den folgenden Abschnitten wird auf gewisse Mechanismen näher eingegangen.

⁴² K.G. Watkins, 1997, S.8

⁴³ Asmus benutzte den Ausdruck „Ablation“ um das Abplatzen und Abtragen von Material von der Oberfläche des Materials welches durch sehr kurze Pulse gereinigt wird zu beschreiben. Aber dieser Ausdruck wird normalerweise benutzt um den Vorgang bei z.B. ultravioleten Lasern, welche eine Trennung von Materialien durch das direkte brechen von atomaren Verbindungen auslösen, zu beschreiben. Hier wird der Ausdruck Ablation verwendet um den zweiten und Spallation um den ersten Effekt zu beschreiben.

4.3.1 Selektive Verdampfung und Spallation der Oberfläche durch Schockwelle

Bei genügend hoher Leistungsdichte des Laserpulses (10^7 - 10^{10} W/cm²) erreichen auch relativ reflektierende Oberflächen ihre Verdampfungstemperatur, das Material wird vaporisiert. Hohe Temperaturen (10^4 bis 10^5 K) werden im vaporisiertem Material produziert und bei diesen Temperaturen wird der Dampf und/oder das Umgebungsgas ionisiert und die Laserenergie sehr stark absorbiert. Die anfängliche Oberflächenverdampfung wird durch den ionisierten Dampf "Plasma" vom Laserstrahl abgeschirmt und gestoppt. Das stark absorbierende Plasma wird weiter erwärmt und hohe Drücke (von 1 bis zu 100 kbar) können erreicht werden, welches in eine Schockwelle resultiert und zu einer mikroskopischen Kompression des Oberflächenmaterials führt. Ist das Ende des Laserpulses erreicht, endet die Plasmaformation und die Oberfläche wird entspannt, wodurch eine Abplatzung (Spallation) von 1 bis 100 µm Tiefe resultiert. Trotz der vergleichsweise hohen Abtragsrate, entsteht eine grössere Neigung zu Schädigungen des Grundmaterials.⁴⁴

4.3.2 Unterschiedliche Wärmeausdehnung des Grundmaterials und der Verunreinigung

Reicht die induzierte Wärme nicht aus, das Material zu verdampfen, so können unterschiedliche Spannungen oder Defekte im Material entstehen. Dies kann ebenfalls eine Art explosiven Materialabtrag (mechanische Spallation) bewirken und wiederum zur Änderung der optischen Eigenschaften des bestrahlten Materials führen.⁴⁵

4.3.3 Selektive Entfernung von einzelnen Partikeln

Reinigen von einzelnen Partikeln auf der Oberfläche ist eine Aufgabenstellung bei technischen Objekten wie in der elektronischen Industrie. Dies kann jedoch auch bei der Reinigung von Kunstgegenständen vorliegen.

Die Adhäsionskräfte zwischen dem Substrat und einem kleinen Partikel (durch Van der Waals Kräfte, elektrostatische Kräfte und Kapillaranziehung bei Präsenz von atmosphärischer Feuchte) sind sehr gross, verglichen mit Gravitationskräften. Bei der Laserreinigung wird zwischen zwei Effekten unterschieden:

⁴⁴ Watkins, K.G. 1997, S. 8-10

⁴⁵ Thiele, M. 2000, S. 35

1. Starke Oberflächenabsorption

Schnelle Erwärmung der Oberfläche durch den einfallenden Laserstrahl führt zu einer rapiden Ausdehnung der Oberfläche, wobei die Partikel abplatzen.

2. Starke Partikelabsorption

Die an der Oberfläche haftenden Partikel absorbieren den einfallenden Laserstrahl wesentlich stärker als das darunterliegende Grundmaterial, wobei dies zu einer Ablösung der Partikel führt.⁴⁶

4.3.4 Partikelentfernung mit Hilfe einer befeuchteten Oberfläche

Dieser Vorgang wird auch Dampflaserreinigung genannt.

Die Reinigungseffizienz kann manchmal durch den Auftrag eines dünnen Wasserfilms (oder Alkohol) auf der Oberfläche kurz vor der Bestrahlung verbessert werden. Das Wasser dringt in die Poren ein. Die Schmutzschicht absorbiert die Energie des Laserpulses und eine schnelle Erhitzung des flüssigen Films bei der Schmutz- Wassergrenze führt zu einer explosiven Verdampfung der Wassermolekülen. Die Kräfte auf und innerhalb der Schmutzschicht während des Prozesses sind ausreichend um weiteres Material von der Oberfläche auszustossen.

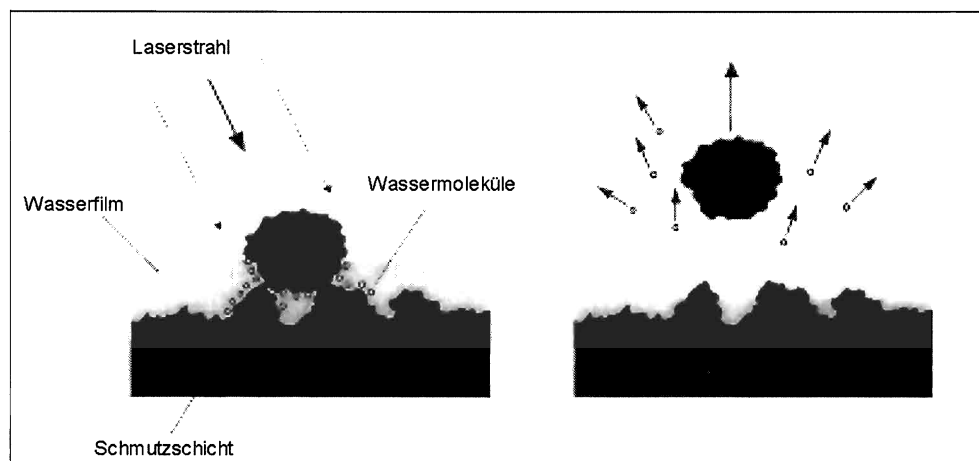


Abb 11: Dampflaserreinigung

⁴⁶ Watkins, K.G. 1997, S. 11

4.3.5 Laser-Ablation

Laserablation kann photothermisch, wobei die Photonenenergie benutzt wird um die Oberfläche zu erhitzen, und/oder photochemisch, wobei die Photonenenergie benutzt wird um chemische Verbindungen auf der Oberfläche ohne Erhitzung zu brechen, verlaufen.

1. Photothermische Ablation

Photothermische Ablation treten beim sichtbaren und infraroten Bereich des Spektrums (lange Wellenlängen, tiefe Photonenenergie) auf. Sie kann jedoch auch bei ultravioleten Wellenlängen bei nicht kovalent gebundenem Material auftreten.

Dies tritt als eine Hitzeeinwirkung auf. Der Temperaturanstieg, veranlasst in der Oberfläche eines Materials, und jedigliche folgende Effekte (bei einer bestimmten Wellenlänge) hängen von der Energie, die per Flächeneinheit der Oberfläche absorbiert werden, ab. Das bedeutet, sie hängen von der Energiedichte des Laserstrahls und der Absorption der Oberfläche bei dieser Wellenlänge ab. Bei niedrigen Energiedichten ist der einzige Effekt eine gewisse Zunahme der Temperatur in der Oberflächenregion. Dies wird von thermischer Ausdehnung des erhitzten Materials und folgender Erzeugung von Stress und Anspannung innerhalb der Fläche begleitet.

Falls die Energiedichte erhöht wird, kann eventuell ein Punkt erreicht werden, wo der thermoelastische Stress bei gewissen Stellen innerhalb des Materials permanente Schädigung auslöst. Dieser kann ggf. ausreichen, um Material von der Oberfläche auszustossen. Falls die Energiedichte weiter erhöht wird, wird der in der Oberfläche veranlasste Temperaturanstieg schliesslich zu Phasenänderungen wie Schmelzung und Verdampfung führen.⁴⁷

2. Photochemische Ablation

Photonen, die im ultravioleten Bereich ausgestrahlt werden, besitzen genügend Energie um viele kovalente Bindungen direkt nach der Absorption aufzubrechen ohne zu erhitzen. Durch einen entstehenden Überdruck wird in einer Art "Volumenexplosion" das Material mit Überschallgeschwindigkeit aus der Oberfläche herausgeschleudert. Photochemische Ablation kann kleine Mengen von Material auf sehr präzise Art entfernen.⁴⁸

⁴⁷ Cooper, M. 1998, S. 42-54

⁴⁸ VDI-Technologiezentrum, 1998, S. 51

Zusammenfassend können die verschiedenen Ablationsmodelle in drei Gruppen unterteilt werden: 1. Photothermische Ablation im Zusammenhang mit Temperaturerhöhung 2. Photochemische Ablation im Zusammenhang mit direkten Bindungsbrüchen und 3. eine Kombination von 1. und 2. für die dazwischenliegenden Wellenlängen.

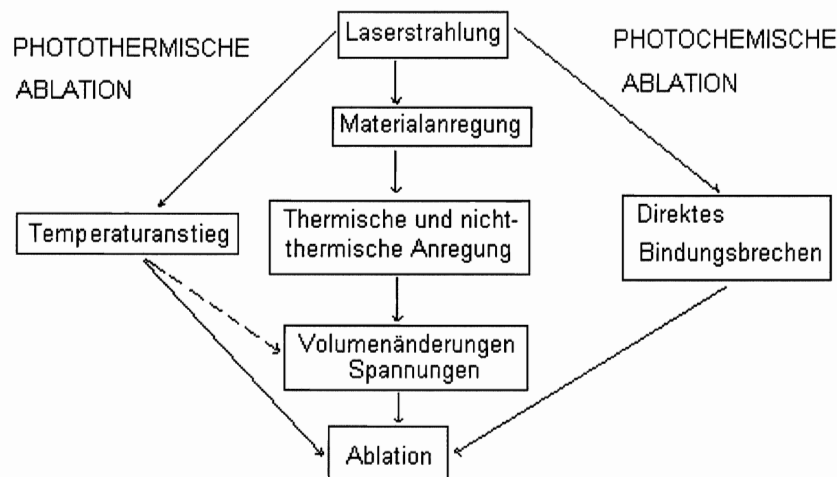


Abb12: Verschiedene Ablationsarten

4.3.6 Thermoelastische Spannungserzeugung

Trifft ein kurz gepulster Laserstrahl auf eine Oberfläche, tritt der in Abschnitt 4.3.1 beschriebene Abtragsmechanismus des selektiven Verdampfens auf.

Wird die Laserintensität jedoch unterhalb der Plasmaformationsintensität gewählt, so kann es zu thermoelastischen Spannungen auf der Oberfläche führen. Dabei muss berücksichtigt werden, dass dies auch Mechanismen für die Schädigung der Oberfläche unterstützt. Wenn die Einflussgröße dieses veranlassten Materialstressess sich so vergrößert, dass die Schubspannung des Materials überschritten wird, kann ein Materialabtrag durch physikalische Brüche stattfinden.

4.4 Regulierungsmechanismen und Abtragsüberwachung

Als idealer Fall wird ein Laserabtrag mit einem „Self-limiting“ Effekt betrachtet. Die Kruste wird dabei bei einer geringeren Energiedichte abgetragen als das Grundmaterial, dies bedeutet, dass die Abtragsschwelle viel tiefer liegt und selbst bei andauernder Bestrahlung wird das Grundmaterial dabei nicht geschädigt.

Dieses Phänomen wird bei Materialien entstehen, bei welchen das Grundmaterial einen erhöhten Reflexionsgrad gegenüber der Kruste aufweisen, wie dies bei Marmor mit schwarzer Schmutzauflagerung (stark absorbierend) der Fall ist.

Ein schadensfreier Abtrag ist also nur möglich, wenn:

- die Abtragsschwelle der abzutragenden Schicht kleiner ist als die Reaktionsschwelle der zu erhaltenden Schicht
- Der Untergrund bzw. die zu erhaltende Schicht thermisch und chemisch stabil ist
- Die Diffusion der Schichten an den Schichtgrenzen möglichst gering ist

Wenn diese Parameter erfüllt werden, wird der Prozess als abtragsunkritisch betrachtet und in der manuellen Reinigung genutzt.⁴⁹

Falls der Abtragsprozess, oder eine chemische Umwandlung⁵⁰, nach Abtrag der Schmutzschicht nicht zum stoppen gebracht ist, kann eine technische Überwachung des Abtragsprozesses neben der visuellen Kontrolle eingesetzt werden.

Da im allgemeinen mehrere Pulse nötig sind um eine Verschmutzung abzutragen, ist eine automatische Regelung wünschenswert, um die Bearbeitungsdauer möglichst gering zu halten. Eine Folge von Bestrahlung, Analyse und Fallentscheidung (erneuter Puls oder Reinigungsstop) wird als online bezeichnet, solange, wie die zu bearbeitende Oberfläche nicht aus der aktuellen Arbeitsposition herausbewegt werden muss um sie zu analysieren.⁵¹

Als Online-Prozessüberwachung können LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), LIF (Laser Induced Fluorescence), die Schallintensität und eine Photodiode eingesetzt werden.

- LIBS ist keine zerstörungsfreie Methode, da die mit dem einfallenden Laserpuls abgetragene Oberflächenschicht analysiert wird. Das durch Verdampfung und Ionisation entstehende Plasma, insbesondere die relative Intensität seiner Strahlung in Abhängigkeit zur Wellenlänge, wird durch dieses Verfahren aufgenommen und ermöglicht dadurch die Identifikation der im Plasma befindlichen Elemente und somit der Bestandteile der mit dem Laserpuls abgetragenen Probenflächenschicht. Liegen verschiedene Oberflächenschichten auf der Probe vor, so ist es prinzipiell möglich, jede Schicht anhand

⁴⁹ M. Thiele, 2000, S. 38

⁵⁰ Dies ist u.a. am Beispiel von Gläsern zu beobachten, wo eine Modifizierungsschwelle unterhalb der Abtragsschwelle definiert wird. Aus diesem Grund ist ein unbedingter Stop des Reinigungsprozesses am aktuellen Ort der Bearbeitung zu empfehlen, nachdem die Verschmutzung abgetragen ist. Klein, S. 1999, S. 17

⁵¹ Klein, S. 1999, S. 17

ihres Plasmaemissionsspektrums zu identifizieren und somit die aktuelle Lage im Schichtaufbau zu bestimmen.⁵²

- LIF ist eine zerstörungsfreie Methode um fluoreszierende Oberflächen zu analysieren. Unter Fluoreszenz wird die Emission von Licht unter Strahlungseinwirkung (Anregung der Probe mit Licht einer spezifischen Wellenlänge) verstanden. Ein zweiter Laser, der die Oberfläche nicht abträgt, wird dafür eingesetzt. Dieser Laserstrahl regt bei geringer Intensität eine kleine Fläche des Objektes an. Durch die Anregung strahlen organische oder anorganische Substanzen charakteristische spektrale Eigenschaften aus und ein Fluoreszenzspektrum kann aufgezeichnet werden. Dies liefert Informationen zur Molekularstruktur der Schicht.⁵³ Diese Technik wird vor allem bei Pigmenten, Öl und Lacküberzügen von Gemälden eingesetzt.
- Das rapide Ausstossen von Material an der Oberfläche ist als ein Schockpuls in der Luft hörbar und die Schallintensität kann durch ein Mikrophon detektiert werden.⁵⁴ Die Schallamplitude kann on-line ausgewertet werden. Wenn der Laser eine andere Schicht abträgt, wird dadurch die Schallintensität verändert.⁵⁵ Dies kann ggf. als Regelgrösse für eine Überwachung des Reinigungsprozesses genutzt werden.
- Die Photodiode detektiert das Laserplasma der bestrahlten Oberfläche des Kunstobjektes. In vielen Fällen enthält dieses Signal mehrere Informationen über die Schicht, die dabei entfernt wird. Die Photodiode detektiert neben Plasma auch reflektierte Laserstrahlung. Eine Teilung -falls notwendig- ist durch spektrale Filter möglich. Das gewonnene Signal kann für einen geschlossenen Regelkreis oder für eine Online-Kontrolle benutzt werden.⁵⁶

Der Restaurator übernimmt weiterhin durch die optische Beurteilung der bestrahlten Fläche die Entscheidung zum Stopp oder Weiterführen des Prozesses, wobei die Überwachungstechniken zur Unterstützung gedacht sind, und den Restaurator dabei nicht ersetzen.

4.5 In der Restaurierung angewandte Lasertypen

Es gibt heute eine grosse Vielfalt von Lasersystemen. Daher unterscheidet letztendlich der Anwendungsbereich über einen bestimmten Lasertyp.

⁵² Hildenhagen, J. et al. 2000, S. 175

⁵³ Zafiropulos V. et al. 1998, S. 84

⁵⁴ Cooper, M.I. et al. 1995, S. 70

⁵⁵ Leung, W.P. et al. 1991, S.23-25

⁵⁶ Hildenhagen, J. noch nicht veröffentlicht

Allen Lasern ist jedoch eines gemein: sie geben gebündelte Strahlung ab, das in dem aktiven Medium erzeugt wird. Hierin unterscheiden sich die einzelnen Lasertypen, denn als laseraktive Stoffe eignen sich die verschiedensten Substanzen (Gas, flüssig oder fest) – vorausgesetzt, es lässt sich eine stimulierte Emission auslösen. Damit kann man Laser grob nach ihren Ausgangsmaterialien einteilen:

Festkörperlaser

Rubinlaser waren früher sehr verbreitet. Das Lasermedium besteht aus künstlichem Rubin, einem Saphir-Einkristall, in den 0,05 Prozent Chromionen eingelagert sind. Diese Atome sind für die Laserstrahlung bei $0,69\mu\text{m}$ im Rotbereich verantwortlich.⁵⁷

Anwendung: mit diesem Lasertyp wurden die ersten Versuche auf Steinoberflächen ausgeführt.

Nd:Yag Laser (Nd: YAG – chem. Kürzel für Neodym in Yttrium-Aluminium Granat), indem ein Prozent der dreifach positiv geladenen Yttrium-Ionen durch ebenso geladene Ionen des Elements Neodym - einer seltenen Erde - ersetzt sind, können kontinuierlich oder gepulst betrieben werden. Er besitzt die Emissionswellenlänge $1,064$ Mikrometer (Infrarotbereich). Die Anregung in dem Neodym-Ionen erfolgt meistens durch eine Blitz-oder Bogenlampe. Für kontinuierlichen Betrieb verwendet man Kryptonbogen- oder Halogenlampen. Für den gepulsten Betrieb dienen Xenon-Blitzlampen als Pumpquelle.⁵⁸ Der Neodym-Laser ist der meistbenutzte Lasertyp in der Restaurierung.

Anwendung: Korrosionsschichten auf Stein und Metall, Schmutzschicht auf Holz, Muscheln, Federn, Schädel, Pergament, Elfenbein und Textilien, Überzüge auf Malschichten, Schellack auf Gips.

Gaslaser

Excimer-Laser liefern energiereiche, kurzwellige UV-Strahlung. Sie werden mit Argonfluorid-Gas (193nm), Kryptonfluorid-Gas (248nm), Xenonfluorid-Gas (351nm) oder Xenonchlorid-Gas (308nm) betrieben. Die Impulsdauer beträgt etwa 15 Nanosekunden. Da sich Impulsenergien bis zu einigen Kilojoule und Spitzenleistungen im oberen Megawattbereich erzielen lassen, gehören die Excimer-Laser zu den stärksten heute verfügbaren Ultraviolett-Lichtquellen.⁵⁹

⁵⁷ Eichler, H.J. et al. 1995, S. 37

⁵⁸ Anders-von Ahlften, A. 1989, S. 56

⁵⁹ Anders-von Ahlften, A. 1989, S. 57

Anwendung: Tintenflecke und Schmutzschichten auf Pergament, Pilzsporen und

Lackschichten auf Gemälden, Wettersteinkruste auf farbigem Glas, Schmutzschicht auf Schädel, schwarze Krusten auf Sandstein

Der Kohlendioxid-Laser arbeitet mit einer Wellenlänge von 10,6 Mikrometer (Infrarotbereich) und wird sowohl kontinuierlich betrieben wie auch gepulst. Das Lasergas ist ein Gemisch aus CO₂, Stickstoff (N₂) und einem Zusatz von etwa 70% Helium. Das Edelgas dient zur Stabilisierung der elektrischen Entladung im Laserrohr und der Stickstoff zur Energieübertragung auf die CO₂-Moleküle.⁶⁰ Mit ihm lassen sich die höchsten kontinuierlichen Laserleistungen von über 100 Kilowatt erzielen. Da der CO₂-Laser im mittleren Infrarotbereich emittiert, wird er besonders für Aufgaben eingesetzt, wo eine gezielte Erwärmung erforderlich ist.⁶¹

Anwendung: Korrosionsschicht auf Metall, Lack und Malschichten auf Metall

4.6 Sicherheitsmassnahmen

Bei ordnungsgemäsem Betrieb der Laseranlage unter Beachtung der Vorschriften sind Strahlschäden ausgeschlossen.

Fahrlässige oder vorsätzliche Missachtung der Strahlenschutzbestimmungen können der Haut und den Augen schaden.

UV und kurzwelliges sichtbares Licht erzeugen Sonnenbrand mit der Gefahr von Hautkrebs. Langwellige Strahlung schädigt vorwiegend durch die Wärmeeinwirkung. Wegen der hohen erreichbaren Leistungsdichte kann der Schaden durch Laserstrahlung in ungünstigen Fällen sehr viel grösser sein als bei anderen intensiven Lichtquellen.

Der bedeutendste sicherheitstechnische Aspekt der Laserstrahlung ist die Gefahr für das menschliche Auge. Da das Auge aufgrund seiner eigentlichen Funktion die besten Voraussetzungen hat, um Strahlung (sichtbares und unsichtbares Licht) zu verarbeiten, ist es natürlich auch sehr empfindlich für Laserstrahlungen aller Art.

Je nach Wellenlänge und Leistung (von 1mW bis mehrere kW) dringt die Laserstrahlung in verschiedene Bereiche des Auges ein und kann einzelne Teile permanent oder vorübergehend schädigen. Sichtbare Strahlung und nahes IR werden von der Augenlinse auf die Netzhaut fokussiert, wobei sich die Intensität um den Faktor 50'000 vergrössert. Besonders im Falle unsichtbarer Laserstrahlung kann auch unkontrollierte Streustrahlung auf diese Weise

⁶⁰ Eichler, H.J. et al. 1995, S. 32

⁶¹ Müller, A. 1988, S. 21

gefährlich sein. Die beiden Bereiche können auch die lichtempfindlichen Zellen und die Signalverarbeitung in der Netzhaut schädigen, je nach Intensität vorübergehend oder dauerhaft. Nahes UV wird vorwiegend in der Linse absorbiert und führt dort zu Schäden (u.a. grauer Star). Mittleres UV und mittleres bis fernes IR werden vorwiegend in der Hornhaut absorbiert und verursachen Entzündungen und Narben.

Schutzbrillen haben die Aufgabe, die Bestrahlungsstärke (Intensität) bis unter die maximal zulässige Bestrahlung für das Auge abzuschwächen. Die Auswahl und Benutzung von Laserschutzbrillen erfordert besondere Sorgfalt, da jede Brille nur für einen bestimmten Spektralbereich und bis zu einer bestimmten Bestrahlstärke Schutz bietet. Wenn in einem Bereich Laser unterschiedlicher Wellenlänge arbeiten, muss jede Schutzbrille vor allen vorhandenen Wellenlängen schützen.

Lasereinrichtungen müssen entsprechend ihrer Klasse (1-4) und Verwendung mit den für einen sicheren Betrieb erforderlichen Schutzeinrichtungen ausgerüstet sein.

Bei unvollständig oder nicht abgeschirmten Anlagen, bei Reinigungsarbeiten mit transportablen Lasern etc., muss Atemschutzausrüstung getragen werden, wenn die Schadstoffkonzentration die maximale zulässige Konzentration am Arbeitsplatz (MAK) überschreitet, und keine Absaugung vorhanden ist.

Die Lasieranlagen müssen so beschaffen sein,

- dass Menschen nicht dem direkten Strahl ausgesetzt werden können,
- dass Streustrahlung weitgehend abgeschirmt wird,
- dass sonstige Gefährdung (z.B. durch Hochspannung, hohe Temperatur, giftige Substanzen) ausgeschlossen sind.⁶²

⁶² Fraunhofer Institut Werkstoff- und Strahltechnik, Lasersicherheit (CD)

5. Stand der Laserreinigung in der Konservierung-Restaurierung

5.1 Geschichtlicher Überblick

Albert Einstein erarbeitete 1917 die theoretischen Grundlagen zum Laserprinzip. In einem Artikel entwickelte er die fundamentale Idee von Ausstrahlung und Absorption von Licht.⁶³

In den fünfziger Jahren gelang es Physikern⁶⁴ ein Gerät mit stimulierten Emission im unsichtbaren Mikrowellenbereich zu entwickeln. Man nannte sie Maser⁶⁵. Erst 1960 gab es jedoch die erste Demonstration eines Lasers. Der erste Laser, ein Rubinlaser, stellte mit seinem intensiv rot leuchtenden und gebündelten Strahl eine neue Form von Licht dar. Er wurde von T.H. Maiman, einem amerikanischen Physiker entwickelt. Darauf folgte die Konstruktion weiterer Laser, die alle mit Festkörpern arbeiteten und Licht in Form einzelner Impulse aussendeten. Ende der 60er Jahre hatte ein Physiker Erfolg mit einem Laser, der kontinuierlich strahlte. Er verwendete dazu ein Gasgemisch aus Helium und Neon.⁶⁶

Im Jahr 1972 unterstützte Ente Nazionale Idrocarburi (das italienische Petroleum Institute) eine Studie der University of California, San Diego, in Venedig um zu entscheiden, ob jüngste Fortschritte in holographischer Technologie zur Linderung der Konservierungsprobleme angewendet werden könnten. Eine dabei nicht beabsichtigte Entdeckung war, dass ein normaler optisch gepumpter Laser schwarze Verschmutzungen von Marmorskulpturen entfernen konnte.

J.Asmus, ein Physiker, der an diesem Projekt mitarbeitete, unternahm in den folgenden Jahren zunehmend umfangreichere Untersuchungen zur Verwendung der Lasertechnik im Bereich der Restaurierung auf verschiedenen Materialien. Er hat zahlreiche Anwendungen mit gepulsten Rubin und Neodym Lasern durchgeführt.

⁶³ Bis dahin, glaubten die Physiker, dass ein Photon auf ein Atom nur auf zwei Arten wirken könnte: es könne absorbiert werden, und das Atom auf eine höhere Energiestufe anheben oder ausgestrahlt werden, wenn das Atom auf eine tiefere Energiestufe fiel. Einstein schlug eine dritte Möglichkeit vor – die induzierte Emission eines Photons, das durch ein anderes Photon bei einem angeregten Atom ausgelöst werden kann. Hecht, J. 1992, S. 14

⁶⁴ Drei Wissenschaftler, C.H.Townes, A.M.Prokhorov und N.G.Basov wurden 1964 dafür mit dem Physik-Nobelpreis ausgezeichnet.

⁶⁵ „Microwave amplification by the stimulated emission of radiation“ (Mikrowellenverstärkung durch stimulierte Strahlungsemission)

⁶⁶ Anders-von-Ahlften, A. 1989, S. 13-15

Zusätzlich zur Entfernung schwarzer Schmutzschichten von bröckeligem Marmor, Kalkstein und Kalkoolith durch den Laser (bei welchem dem Stein kein Schaden zugefügt wurde), wurde eine Anzahl von zufriedenstellenden Testreinigungsergebnissen erreicht. Diese Fälle umfassten die Entfernung von: Trübungen auf Silberfäden in alten Textilien, Russ in handgemalter orientalischer Seide, Pilzsprossen auf Leder und Pergament, kalkhaltige Auflagerungen auf Keramik und Blei, Minerale und Korrosion auf Bronzeobjekten, Krusten auf Glas, gelöschter Kalk oder Übermalungen auf Fresken und Wandgemälden und Flechten auf Stein.⁶⁷

Jedoch erst mit der Lacona⁶⁸ Konferenz auf Kreta (1995) kam es zu einem weitreichenden Austausch an Wissen über die Möglichkeiten und das Potential der Lasertechnik auf diesem Gebiet. Daraufhin folgten weitere Konferenzen wie 1997 in Liverpool, 1999 in Florenz und 2001 in Paris.

Seither wurde eine gewisse Anzahl an exemplarischen Reinigungsarbeiten auf Stein, Gemälden, Papier bzw. Pergament, Textilien, Schädel, Holz, Metall⁶⁹ und auf Glas erprobt.

Während die Lasertechnik bei der Reinigung von Stein mit IR-Laserstrahlung weit entwickelt ist und in der Praxis unter Verwendung von speziellen Nd:YAG-Reinigungslasern eingesetzt wird, stellen bemalte Oberflächen noch immer Probleme dar, da Pigmente unter der grossen Energieeinwirkung zu Veränderungen neigen.⁷⁰ Die Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet werden heute überwiegend in England, Frankreich, Italien, Griechenland und Deutschland durchgeführt.

5.2 Übersicht zum derzeitigen Stand der Lasertechnik zur Reinigung historischer und archäologischer Metalloberflächen

Die ersten Tests zur Laserreinigung von Metallobjekten sind relativ alt, und wurden von John Asmus in den späten 70er Jahren durchgeführt, wobei Bleimuster mit Kalkauflagerungen und korrodierte Bronze gereinigt wurden. Seitdem wurde nur über wenige Anwendungen von Laserreinigung auf Metallobjekten berichtet.

Eisen: Ein eiserner byzantischer Ringkettenpanzer aus dem 6. Jahrhundert n.Chr. mit einem Öl-Harz-Rost Überzug wurde mit dem Laser von P.Heinrich behandelt. Es handelt sich dabei

⁶⁷ Asmus, J.F. 1986, S. 7-9

⁶⁸ Lasers in the Conservation of Artworks

⁶⁹ siehe 5.2

⁷⁰ Thiele, M. 2000, S. 108

um ein archäologisches Objekt mit Altrestaurierungen (Öl-Harz-Überzug), wobei aus dem Artikel nicht sichtbar wird, ob es sich dabei um archäologische Korrosionsprodukte oder um Korrosion, die nach der Grabung (und nach der eventuellen Restaurierung) stattgefunden hat, handelt. Das Objekt wurde zuerst gesandstrahlt, und dann die „Feinstoxidüberwucherung“ über der originalen Oberfläche mit dem Laser entfernt. Nach Vorversuchen erfolgte die Freilegung mit dem Nd:YAG-Reinigungslaser des Typs NL-102 der Firma B.M.Industrie. Das Gerät arbeitet bei 1064nm und verfügt über eine mittlere Leistung von 6W, eine Pulsdauer von 10ns und max 300mJ Pulsenergie bei einer max. Wiederholrate von 20Hz. Aus dem Artikel geht nicht hervor mit welcher Energiedichte und Wiederholrate gearbeitet wurde.⁷¹

Bronze: W. Conrad et al. haben die Grünpatina einer im freien stehenden Bronzestatue mit dem Laser freigelegt. Dabei wurde ebenfalls ein Nd:YAG Reinigungslaser (1064nm) verwendet. Die verwendete Energiedichte pro Laser-Puls betrug $0,3\text{J}/\text{cm}^2$ und die Pulsfrequenz bei allen Versuchen 20Hz. Dadurch erfolgte die Regulierung des Laserabtrags dünner schwarzer Krusten auf der grünen Patinaschicht. Bei dickeren Krusten war eine vorhergehende mechanische Bearbeitung der Kruste (mit dem Skalpell) erforderlich. Bei fortgeschrittenem Lochfrass und zerklüfteter Oberfläche ohne geschlossene Patinaschicht koppelte der Laserstrahl in die Oxidschicht oder in die metallische Bronze ein, und die Versuche wurden abgebrochen.⁷²

Pini et al. vollführten Tests auf archäologischen Bronzeobjekten. In den meisten Fällen war die Oberfläche verdeckt durch grüne kalkhaltige Schichten (Malachit) inklusive Silikaten, die komplett die oxidierte Patina (Cuprit) überdeckten. Laserreinigung durch einen Q-switched (2-10ns) und einen kurz gepulsten ($20\mu\text{s}$) Nd:YAG Laser (1064nm) produzierte eine selektive Ablation der oberen Schichten, welche jedoch die Erhaltung der oxidierten Patina erlaubte, ohne die metallische Schicht freizulegen. Es wurde beobachtet, dass der Laserstrahl sehr effektiv die äusseren kalk- und kieselhaltigen Auflagerungen und die oberflächliche Korrosion entfernte, während die Ablösungsrate sich reduzierte als die unterliegende Kupferoxidschicht (Cuprit) erreicht wurde. Der kurzgepulste Nd:YAG mit längerer Pulsdauer erschien dafür geeigneter, da er sichere und effektive Reinigungseinsätze bei Energiedichten zwischen $2\text{-}10\text{J}/\text{cm}^2$ lieferte.⁷³

⁷¹ Heinrich, P. 1998, S. 383-387

⁷² Conrad, W. et al. 1998, S. 422-428

⁷³ Pini, R. et al. 1999, S. 129-137

Cottam et al. behandelten mit einem TEA CO₂ Laser (10600nm) mit einer totalen Pulsenergie von 2J, einer Pulsdauer von 100ns und Energiedichten zwischen 1-4J/cm² gewisse Bronzemünzen. Grüne Korrosionsschichten wurden entfernt, jedoch nicht die unterliegende braune Schicht (Cuprit). Eine bedeutende Menge von Oberflächendetails existierte in der grünen Korrosionsschicht, die dabei verloren ging.⁷⁴

Blei: Pini et al. behandelten Bleiobjekte mit Kalkauflagerungen. Die Laserreinigung erschien dabei möglich, trotz dem tiefen Schmelzpunkt des Metalls, wobei empfohlen wird, mit der kürzest möglichen Pulsdauer und niedrigsten Repetitionsfrequenz (unter 10Hz) zu arbeiten, um eine lokale Hitzeanhäufung während der Bestrahlung zu vermeiden. Die Reste der harten Kalkauflagerung konnten einfach entfernt werden. Eine sehr dünne oxidierte Patinaschicht wurde dabei erhalten, ohne die Metalloberfläche freizulegen. Dabei wurde ein Q-switched Nd:YAG Laser (1064nm) im Nanosekundenbereich, mit Energiedichten zwischen 0,4-1,0J/cm² eingesetzt.⁷⁵

Silber: Von Pini et al. wurden Silberobjekte mit Silberchlorid, organischen Auflagerungen und Silikaten behandelt. Die Laserreinigung wurde bis zur kompletten Entfernung der oxidierten Schicht ausgeführt, wobei die reflektierende Oberfläche der Metalles freigelegt wurde. Q-switched Nd:YAG Laserlicht (1064nm) war effektiv, ohne durch die Hitzeeinwirkung die Metalloberfläche zu schädigen. Pulsdauern im Nanosekundenbereich ergaben die besten Resultate mit Energiedichten zwischen 0,4-1,0J/cm².⁷⁶

Aluminium: J.Larson reinigte eine im freien stehende Aluminiumskulptur mittels eines Q-switched Neodymium YAG-Lasers. Der Laser liegt im infraroten Bereich mit 1.06µm und einer Pulslänge von 6nm und einer maximalen Pulsfrequenz von 10Hz. Die maximale Pulsenergie liegt bei 300mJ. Die überlagernden Schichten bestehend aus Kalziumsulfat, Eisenoxid und Schmutz wurden mit einer Laserenergie von 75mJ, einem Laser Spotgrösse von 0.16cm² und 1-2 Pulsen pro Fläche gereinigt. Bei über 1100V könnte die Aluminiumoberfläche schmelzen, deshalb arbeitete man mit 850-950V.⁷⁷

⁷⁴ Cottam, C.A. et al. 1997, S. 95-98

⁷⁵ Pini, R. et al. 2000, S. 129-137

⁷⁶ Pini, R. et al. 2000, S. 129-137

⁷⁷ Larson, J. 1995, S. 53-57

6 Experimenteller Versuchsaufbau

Archäologische Eisenobjekte enthalten gewöhnlich Korrosionsdeckschichten aus verschiedenen Korrosionsprodukten. Um reproduzierbare Ergebnisse bei systematischen, vergleichenden Untersuchungen zu erhalten, wird eine beliebige Zahl von physikalisch und chemisch gleich beschaffenen Probenkörpern benötigt. Diese sollten vollkommen identisch sein im Hinblick auf das Gefüge und den Korrosionszustand. Aufgrund ihrer variablen Beschaffenheit und Zusammensetzung sind archäologische Eisenobjekte (z.B. Eisennägel) dafür nur eingeschränkt geeignet. Das Zerteilen von archäologischen Funden ist keine optimale Lösung, denn die Zahl der dadurch erhaltenen Proben ist meist begrenzt, und oft sind zwei Teile desselben Objektes nicht gleich beschaffen.

Die Herstellung von künstlichen Eisenprobekörpern ist bislang noch nicht befriedigend gelöst worden. Die Eigenschaften von Deckschichten aus Korrosionsprodukten, die durch anodische Oxidation gebildet werden, entsprechen nicht den natürlichen, über Jahrhunderte entstandenen Korrosionsschichten. Solche können nicht zufriedenstellend simuliert werden. Deshalb werden in dieser Arbeit archäologische Eisenobjekte eingesetzt, die teilweise aus verschiedenen Bodenmilieus stammen.

6.1 Testobjekte

Die zu bestrahlenden Objekte stammen aus zwei verschiedenen Grabungsorten, Anreppen und Rozedehusen, wobei Anreppen ein römisches, augusteisches Legionslager war, und Rozedehusen eine Siedlung im Mittelalter.

Anreppen: Südöstlich von Delbrück, Kreis Paderborn, wurde im Jahre 1967 in unmittelbarer Nähe der von Anreppen nach Bentfeld führenden Strasse das bislang östlichste unter den heute bekannten Römerlagern Westfalens entdeckt. Das Lager ist in der Form eines unregelmässigen, ca. 750 x 330m grossen Längsovals angelegt worden und beanspruchte eine Fläche von ca. 23ha. Neben den Mannschaftsunterkünften am südlichen Abschnitt der Wallstrasse (via sagularis) wurden in den letzten Jahren u.a. das Kommandeursgebäude (praetorium) mit den benachbarten Höfen und Wohngebäuden, ein Wirtschaftsgebäude und

das südliche Lagertor (porta principalis dextra) freigelegt. Dieses Lager wurde auf einem sandigen Boden erbaut. Den zahlreichen Brandspuren zufolge müssen die Gebäude im Lager Anreppen am Ende der Belegungszeit in einer Feuerbrunst aufgegangen sein. Das Römerlager Anreppen ist offensichtlich für eine längere Belegungszeit errichtet worden und zumindest zeitweilig als Legionslager genutzt worden.⁷⁸ Der Boden besteht aus feinkörnigem, fast weissem Quarzsand. Die Bodenverhältnisse sind unterschiedlich: neben anaeroben und aeroben Bedingungen sowie den unterschiedlichen Feuchtigkeitsverhältnissen spielen Umweltbelastungen durch intensive Düngung auf der überwiegend zum Maisanbau genutzten Fläche eine wichtige Rolle bei den zu beobachtenden Korrosionsphänomenen.⁷⁹

Rozedehusen: Rozedehusen stellt sich in den Schriftquellen des 12./13. Jhs. Als Kleindorf dar. Es bestand zumindest aus einem niederadeligen Haupthof, einem (oder mehreren?) bäuerlichen Betrieb (Mansus), von dem aus insgesamt ca. 37,5 ha Ackerland bewirtschaftet wurden und zwei mit dem Begriff „Domus“ (= Haus) nur unzureichend umschriebenen Besitzeinheiten. Durch die anschliessend im Verlauf der 2. Hälfte des 13. Jhs. vorgenommene Einrichtung eines klösterlichen Gutsbetriebes (Grangia) unterscheidet sich Rozedehusen von dem „Normaltyp“ ländlicher Ortswüstungen Mitteleuropas.

Ausserhalb des Dorfsiedlungsbereiches wurde 1997 bei Grabungsarbeiten auch eine Schmiede entdeckt. Es wurde eine grosse Anzahl an zumeist gut erhaltenen Eisenobjekten gefunden. Ein Umstand, der auf den tonigen, guten Luftabschluss gewährleistenden Boden zurückzuführen ist.⁸⁰ Das Messer (3) und die Türklinke (4) stammen aus diesem Grabungsfundort.

Die Zustandsbeschreibungen der Objekte und deren Abbildungen sind in Kapitel 12.3 vorzufinden.

6.2 Versuchsablauf

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, soll mit den Tests und Versuchsreihen herausgefunden werden, ob mit Hilfe eines Nd:YAG-Lasers bei den vier verschiedenen Wellenlängen zur Verfügung stehen, die Korrosionskruste bei archäologischen Eisenobjekten entfernt und die ehemalige Originaloberfläche detaillierter freigelegt werden kann als mit herkömmlichen

⁷⁸ Kühlborn, J.-S. 1995, S. 130-143

⁷⁹ Aussage von Hr. Müsch, Restaurator

⁸⁰ Bergmann, R. et al. 2000, S.404

Freilegungsmethoden. Dabei sollen die Möglichkeiten und Grenzen der Lasertechnik aufgedeckt werden.

Es stellt sich auch die Überlegung, ob die Lasermethode bezüglich der archäologischen Eisenobjekten den Ansprüchen der Restauratoren genügt und sie tatsächlich eine Alternative zu konventionellen Methoden darstellt.

Daher ergeben sich aus der Problemstellung folgende Überlegungen und Fragen:

- Wie entscheidend ist das Absorptionsvermögen der Schichten für den Abtragsprozess?
- Kann aufgrund des Absorptionsverhalten eine Aussage über die Ausbreitung und Tiefe der wärmebeeinflussten Zone gemacht werden?
- Kann durch die Hitzeeinwirkung der Laserstrahlung eine Gefügestrukturveränderung stattfinden?
- Welchen Einfluss hat die Wellenlänge auf die Korrosionsschicht?

Es wird angenommen, dass bei Befeuchten der Oberflächenschicht die eingebrachte Laserenergie durch das Verdampfen der Flüssigkeit verbraucht wird und ein grösserer Abtrag stattfindet.

- Bedeutet das, dass die Verdampfung der Flüssigkeit einen kurzzeitigen Schutz vor thermischer Belastung und Veränderung der Korrosionsschicht bei der Bestrahlung bietet?

Als Hinweis zur Testdurchführung soll hier noch erwähnt werden, dass die Vielzahl von Einzelproben, die notwendig gewesen wären um eine allgemeingültige Aussage zu treffen, dadurch eingegrenzt wurden, dass man anfänglich kleine Flächen mit Masken (1cm^2 , $0,25\text{cm}^2$) abdeckte und reinigte, die für die visuelle Einschätzung unter dem Mikroskop ausreichten. Alle Proben wurden immer mit dem kleinsten Fokus (6) bestrahlt.

Zur Realisierung dieser Aufgabe wird der experimentelle Teil der Arbeit folgendes beinhalten;

- sorgfältige Dokumentation der Proben nach und vor der Bestrahlung
- nachvollziehbare Beschreibung des Versuchsaufbaus und der Durchführung
- Ermittlung der Energiedichte für die Reaktions- und Abtragsschwellen
- Vergleich der Schwellwerte mit den Absorptionseigenschaften der Korrosionskrusten
- Untersuchungen zum Abtrag der Korrosionsschicht durch alle vier Wellenlängen
- Untersuchungen zum Abtrag der Korrosionsschicht mit und ohne Flüssigkeitsbenetzung
- Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Zu Beginn wird ein Objekt mit allen vier Wellenlängen bestrahlt, um dadurch einen ersten Eindruck zu erhalten, wie stark die Reaktionen und der Abtrag der verschiedenen Wellenlängen sind. Danach wird die diffuse Reflexion von verschiedenen Oberflächen gemessen, um Aussagen zur Absorption der Schichten zu erhalten.

Nach den verschiedenen Abtragsuntersuchungen kann man schlussendlich grössere laserbestrahlte Flächen mit sandgestrahlten Flächen, welches das übliche Verfahren zur Aufdeckung der Originaloberfläche von archäologischen Eisenobjekten darstellt, auf dem gleichen Probekörper vergleichen. Es wird gleichzeitig versucht, die Korrosionsprodukte vor und nach der Bestrahlung zu analysieren.

Die Hitzeeinwirkung des Laserstrahls auf das Objekt wird auch untersucht, da man sicher sein will, dass keine Gefügestrukturveränderung auftreten könnten. All diese Untersuchungen dienen dem Zweck, die beste Wellenlänge und Energiedichte für den Abtrag der Korrosionsprodukte zu bestimmen und deren Einfluss auf die möglichst detaillierte Freilegung der Originaloberfläche.

6.3 Verwendete Messverfahren

Um über die Art und Weise der Oberflächenveränderungen und des Korrosionsabtrags durch die Bestrahlung mit dem Laser aussagen treffen, Beobachtungen anstellen, sowie die Untersuchungsergebnisse auswerten zu können, bedarf es naturwissenschaftlicher Untersuchungen. Die eingesetzten Methoden und Geräte werden kurz vorgestellt und erläutert.

- Ziel der visuellen Beobachtung unter dem Mikroskop ist es, die mit dem Laser bestrahlte Fläche zu untersuchen und zu kategorisieren. Die bestrahlten Flächen werden mit einem Stereomikroskop (Olympus SZX9) mit zwei Objektiven 3,15-28fachen Vergrösserung und 12,6-114fachen Vergrösserung und einem Lichtmikroskop (Olympus BX60) mit einer 50-1000fachen Vergrösserung untersucht. Die Mikroskope sind mit einer digitalen Kamera (JVC, TK-C1381) und einer Spiegelreflexkamera (Nikon F-601M) gekoppelt, so dass digitale Bilder und Fotografien von den Abbildungen zur Auswertung und Dokumentation der Ergebnisse angefertigt werden können.
- Durch das Rasterelektronenmikroskop (REM) und die Röntgen-Mikrobereichanalyse (EDX) kann die Oberfläche bis zu 150 000 fach vergrössert dargestellt werden und die meisten Elemente auch quantitativ ermittelt werden. Das Auflösungsvermögen des REM beträgt ca 1 bis 5nm. Die Geräteausstattung ist ein Feldemissions – REM (LEO 982, „Gemini“) mit

Sekundärelektronendetektor (SE, SE-Inlens) und ein Mikroanalyzesystem der Fa. Oxford (Link ISIS mit S-UTW Detektor) für die Elementanalyse. Aufgrund des hohen Aufwandes dieser Untersuchungsmethode wird sie nur für ausgewählte Proben angewendet. Durch die Kombination des EDX mit einem REM lassen sich mikroskopisch kleine Probenbereiche (bis ca. 1 Mikrometer) gezielt untersuchen.

- Mittels eines Röntgendiffraktometers (XRD) kann die kristalline Struktur von Korrosionsprodukten analysiert werden. Bei diesem zerstörungsfreiem Analyseverfahren treffen Röntgenstrahlen auf die Probe und werden an den Kristallebenen in bestimmte Richtungen durch Interferenz reflektiert. Durch Variation der Probenkipfung misst man die Winkellagen der "Reflexe" und bestimmt daraus die Gitterstruktur.

Die Geräteausstattung ist von Siemens D500 mit Kupfer-K α Strahlung (incl. Auswertungssoftware).

- Durch die Reflexionsspektrometrie kann theoretisch ermittelt werden, inwieweit die verschiedenen Wellenlängen bei gewissen Korrosionsprodukten reflektiert oder absorbiert werden. Unter Reflexionsspektroskopie versteht man die spektrale Untersuchung von Licht, das von einem Körper vornehmlich fester Konsistenz zurückgeworfen wird. Praktisch unabhängig vom Teilchendurchmesser wird die einfallende Strahlung teilweise direkt an Oberflächenteilchen reflektiert, von wo ein Bruchteil nach zahlreichen Beugungen, Brechungen, Reflexionen und auch Absorptionsvorgängen wieder diffus aus der Oberfläche austritt.

Für das Abtragsverhalten sind die chemischen und thermischen Eigenschaften und das Absorptionsverhalten der Schichten von wesentlicher Bedeutung. Bei annähernd gleichen chemischen und thermischen Kennwerten der zu entfernenden und der zu erhaltenden Schicht entscheidet das Absorptionsverhalten beider Schichten darüber, ob ein Abtragen ohne Beeinträchtigung der zu erhaltenden Schicht möglich ist. Für die optische Messungen wird die Farbmessung im Spektralbereich zwischen 300 und 1100nm eingesetzt. Diese Messungen konnten bei der Firma InfraLytic in Altenberge durchgeführt werden.

- Mittels eines Infrarot-Pyrometers kann die Temperatur einer Oberfläche berührungslos gemessen werden. Die Geräteausstattung ist von der Firma Kleiber mit dem Messkopftyp 270. Das Pyroskop misst erst Temperaturen ab 300°C mit einem Zeitabstand von 30 μ s. Da ein Pyroskop farbsensibel ist, muss es zuerst auf die Oberfläche, die gemessen werden soll, kalibriert werden. Dies geschah mittels eines Laborofens (Firma Nabertherm), bei welchem Temperaturen bis zu 1100°C einstellbar sind.

- Die Photoelektronenspektroskopie (XPS) ist ein Oberflächenanalyseverfahren mit Röntgenstrahlen-Anregung im Vakuum. Dadurch können die Konzentrationen von Elementen auf der Probenfläche analysiert und Informationen über die chemischen Bindungsverhältnisse aufgezeigt werden, wobei nur die äusserste 1-2nm dicke Schicht erfasst wird (Gerättyp: Axis Ultra).
 - Durch die Mössbauerspektroskopie kann die chemische Form der Korrosion ermittelt werden. Kleinste Energieunterschiede innerhalb der gleichen Atomart können dadurch unterschieden werden.
 - Mit dem CIE-Lab-System kann der Farbwert einer Fläche bestimmt werden. Dies ist eines der Farbsysteme, welches von der CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) empfohlen wurde. $L^*a^*b^*$ sind die drei Parameter, über die die Farbe bestimmt wird:
 - L^* Helligkeitszahl zwischen 0 für Schwarz und 100 für Absolutweiss
 - a^* Farbmasszahl für die Rot-Grün-Buntheit, zwischen +100 (Rot) und -100 (Grün)
 - b^* Farbmasszahl für die Gelb-Blau-Buntheit, zwischen +100 (Blau) und -100 (Gelb)
- Die Messungen wurden mit dem Gerät Spectrolino der Firma Gretag Macbeth vorgenommen.

6.4 Gerätetechnik

Für die Durchführung der Laserreinigungsversuche kam folgendes Gerät zum Einsatz;

- Nd:YAG Laser

Typ Saga 220/10

Seriennummer: D21504

Hersteller: B.M.I. Industries, in Deutschland vertreten durch Fa. Soliton

Dieses Lasergerät ist ein kurzgepulster Festkörperlaser mit den Wellenlängen $\lambda = 1064, 532, 355$ und 266nm . Die Grundwellenlänge dieses Lasers von 1064 nm kann mittels frequenzverdoppelnder Kristalle halbiert werden, so dass 532 nm entstehen. Genauso können durch andere Kristalle frequenzverdreifachte und -vervierfachte Wellenlängen von 355 und 266nm gewonnen werden.

Das Lasergerät ist eine stationäre Anlage mit externer Kühlung und Stromversorgung, seine Strahlübertragung erfolgt mittels Gelenkarm, indem 7 auswechselbare Spiegel (für jede Wellenlänge andere) installiert sind. Die Strahlgrösse kann am Pistolenkopf auf einer Skala von 0-6 vergrössert oder verkleinert werden. Mehr Details dazu siehe im Anhang 12.1.

Die Parameter des Gerätes sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Parameter, Seriennummer	Nd:YAG Typ 220/10 , D21504
Wellenlänge	1064/ 532/ 355/ 266nm
Max. Pulsenergie mit Gelenkarm	3,8 / 3,8 / 1,28 / 0,29 J/cm ²
Max. Pulsfrequenz	10Hz
Min. Spotgrösse (Durchmesser)	6,5/4,5/ 6,0/5,0 mm
Pulsdauer	5 bis 8ns

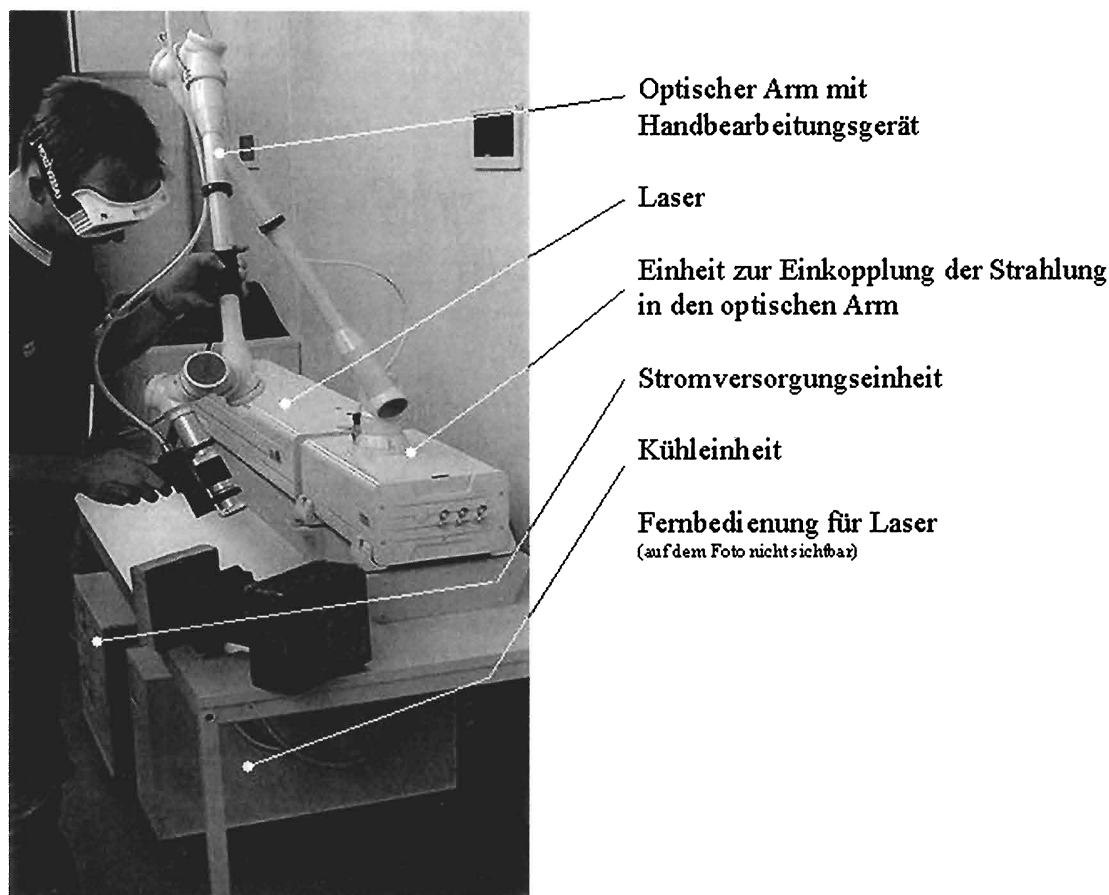


Abb 13: Aufbau des Lasers

Die Energie des Laserstrahls wurde mittels eines Detektors Typ LM-80V und eines Messgerätes Typ Lab Master (beides Fa. Coherent) bestimmt; wobei die mittlere Laserleistung P (in Watt) bei 10 Hz (Frequenz f pro Sekunde) angegeben wird. Dadurch kann die Energiedichte H (in Joule/cm²) eines einzelnen Pulses mittels seines Strahldurchmessers (Strahlfläche, $A=3/4\pi \times d^2$) errechnet werden. Die Formel dazu lautet:

$$\text{Energiedichte } H [\text{J/cm}^2] = \text{Leistung } P [\text{W}] : (\text{Frequenz } f [\text{s}^{-1}] \times \text{Fläche } A [\text{cm}^2])$$

7. Auswertung der Ergebnisse

Auf einer Probe D1 wurde ein Vortest mit allen vier Wellenlängen durchgeführt, um gewissermassen einen ersten Eindruck zu erhalten, was die verschiedenen Wellenlängen für eine Einwirkung auf archäologische Eisenkorrosion haben.

Die Fläche wurde jeweils mit einer quadratischen Maske (1cm^2) abgedeckt und bei einem Abstand von ca. 20cm mit 5Hz, ausser bei 266nm ⁸¹, und dem kleinsten Fokus bestrahlt. Die Energiedichte wurde jeweils nach 1-3min erhöht, nachdem keine sichtbare Veränderung mehr stattfand.

Beobachtung bei **1064nm**: Es wurde mit einer Energiedichte von 2,2 bis $2,8\text{J/cm}^2$ bestrahlt.

Die Fläche färbte sich schon während der ersten Minute schwarz. Es wurde eine dünne Fläche unregelmässig abgetragen, jedoch bleiben die Sandkörner teilweise auf der Oberfläche haften. Es erscheint, als liegen die Quarzkörner wie Konenspitzen auf der Korrosion. An wenigen einzelnen Stellen scheint man schon an der Originaloberfläche angelangt zu sein. Im ganzen wurde die Fläche 14 Minuten bestrahlt (=4200 Pulse).

Beobachtung bei **532nm**: Es wurde mit einer Energiedichte von 0,75 bis $1,8\text{J/cm}^2$ gearbeitet.

Nach einer Minute veränderte sich die Oberfläche dunkelbraun und nach einer weiteren Minute schwarz. Ein minimaler Abtrag war ersichtlich, jedoch wurden die Quarzkörner in der Korrosionsschicht nicht abgetragen. Im ganzen wurde die Fläche 16 Minuten bestrahlt (4800 Pulse).

Beobachtung bei **355nm**: Es wurde mit einer Energiedichte von 0,37 bis $1,0\text{J/cm}^2$ gearbeitet.

Nach einer Minute färbte sich die Fläche schwarz und nach einer weiteren Minute verdunkelt sie sich noch weiter. Kein Abtrag, weder von der Korrosionsschicht noch von den Quarzkörnern war ersichtlich. Die Fläche erscheint noch dunkler als bei den vorherigen zwei Wellenlängen. Die Fläche wurde im ganzen 13 Minuten bestrahlt (3900 Pulse).

Beobachtung bei **266nm**: Es wurde mit einer Energiedichte von $0,29\text{J/cm}^2$ bei 32°C gearbeitet. Es war auch nach fünf Minuten (3000 Pulse) kein Abtrag ersichtlich und die Fläche verfärbte sich schwarz.

⁸¹ Bei dieser Wellenlänge muss man mit 10Hz arbeiten, damit sich der Kristall nicht abkühlt.

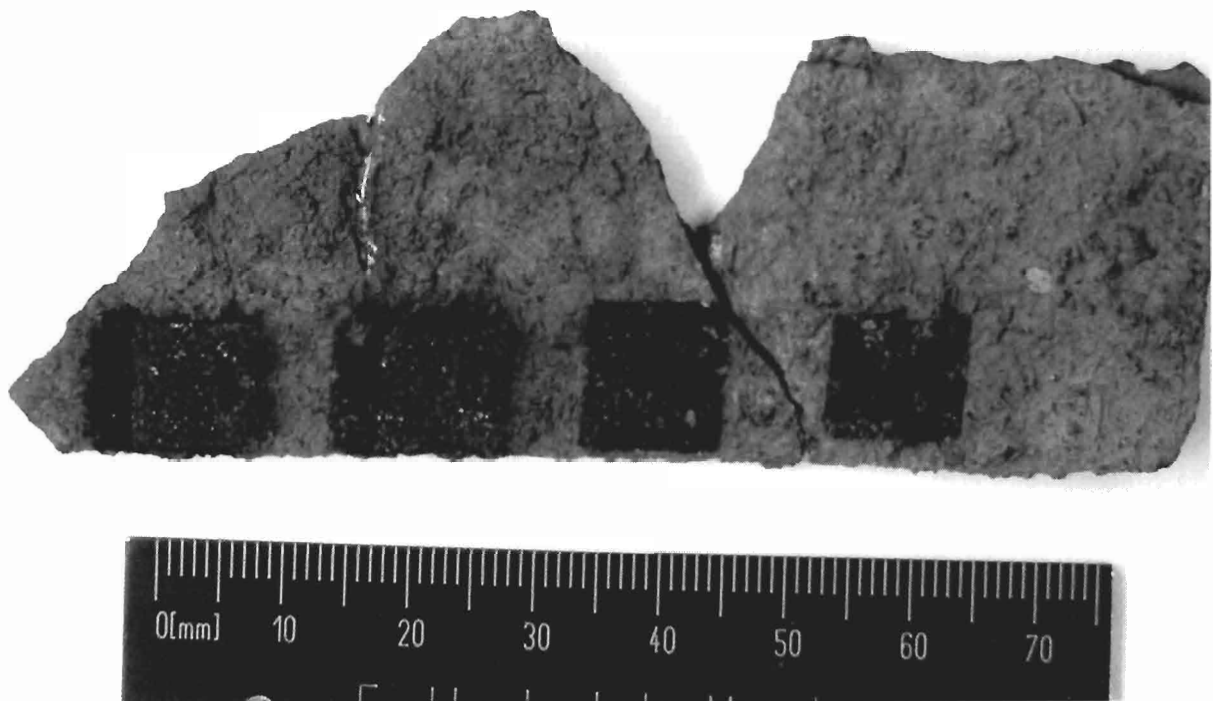


Abb.14: Objekt 1D, von links nach rechts: 1064nm, 532nm, 355nm, 266nm

Anhand von Reflexionsspektren wurde theoretisch das Absorptionsverhalten der Korrosionsschichten bestimmt, um Aussagen über den Wellenlängenbereich zu treffen, in dem ein Abtrag möglich bzw. nicht möglich ist. Je mehr eine Wellenlänge absorbiert wird, desto grösser sollte der Abtrag dieser Schicht bei gleicher Energiedichte sein.

Die Wellenlänge von 266nm konnte nicht aufgezeichnet werden, da das Spektrum der Lampe dafür nicht weitreichend genug war.

Absorptionsspektrum von einer orange-braunen Korrosionsschicht auf 2G:

355nm: 90%

532nm: 90%

1064nm: 80%

Absorptionsspektrum von einer mit Sandstrahlen aufgedeckten Originaloberfläche auf 2B:

355nm: 93%

532nm: 93%

1064nm: 88%

Absorptionsspektrum einer Korrosionsfläche von 2C, die mit 355nm bestrahlt wurde:

355nm: 93%

532nm: 93%

1064nm: 93%

Absorptionsspektrum einer Korrosionsfläche mit vielen Quarzkörnern von 2C, die mit 532nm bestrahlt wurde:

355nm: 88%

532nm: 86%

1064nm: 87%

Da die Quarzkörner, die in der Korrosion vorhanden sind, ein grosses Hindernis beim Abtrag darstellen, wurde auch ein Reflexionsspektrum von chemisch gereinigten Quarzkörnern aufgenommen um theoretisch dazu eine Aussage zu erhalten:

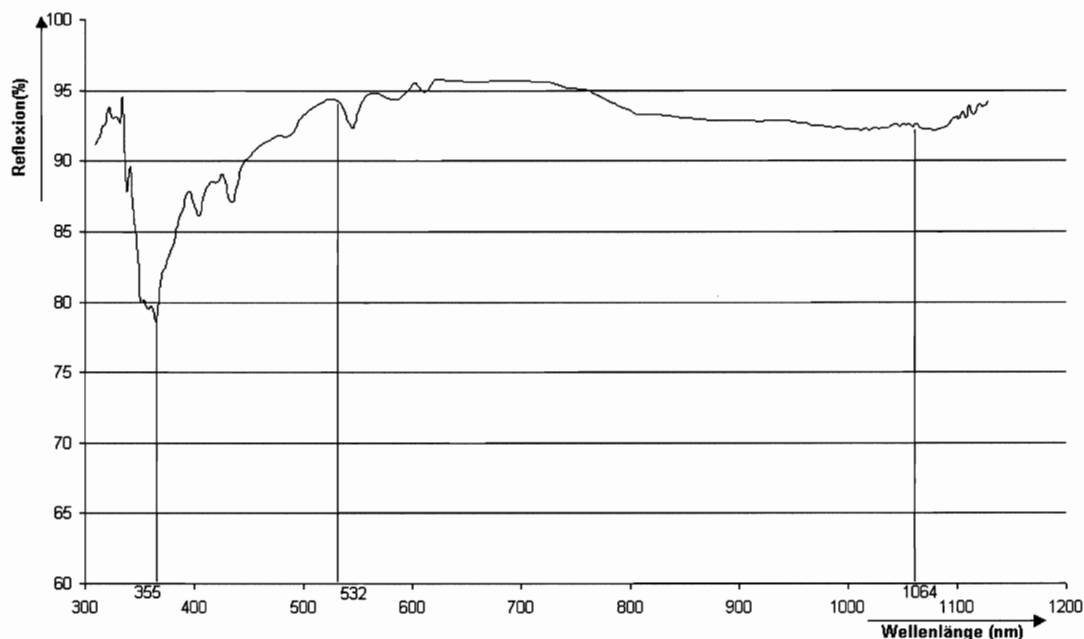


Diagramm 1: Reflexionsspektrum von Quarzkörnern

Fazit: theoretisch ist bei allen Wellenlängen, die gemessen wurden, ein Abtrag möglich, jedoch hängt dies auch stark mit der eingesetzten Energiedichte zusammen. Da das Absorptionsspektrum der Korrosionsschicht und der Originaloberfläche sehr nahe zusammenliegen, ist mit keinem selbstbegrenzendem Abtragsprozess durch unterschiedliche Absorptionsgrade zu rechnen. Der Prozentsatz der absorbierten Strahlen in die Korrosion scheint bei allen drei Wellenlängen im gleichen Bereich oder fast identisch zu sein. Dies könnte bedeuten, dass schlussendlich nicht die Wellenlänge bedeutend ist beim Abtrag der Korrosionsschicht sondern die eingesetzte Energiedichte.

Die Korrosionsfläche von 2C, die mit 532nm bestrahlt wurde, scheint weniger Prozent der Strahlung zu absorbieren, weil viele Quarzkörner darin enthalten sind. Die Quarzkörner allgemein absorbieren sehr wenig der Strahlung und reflektieren den grössten Teil des Lichtes, wobei ein sehr geringer Abtrag zu erwarten ist.

Die restlichen Reflexionspektren sind im Anhang 12.3 zu finden.

7.1 Modifikations- und Abtragsschwelle

Die Festlegung einer allgemeingültigen Definition von Reaktions- und Abtragsschwelle ist notwendig, da mit diesem Wert *noch keine* oder *schon erste* Reaktionen verbunden werden können. Bei allen vier Wellenlängen wurde bei teilweise den gleichen und teilweise verschiedenen Objekten der Modifikationsschwellwert und der Abtragsschwellwert gemessen. Die Schwellwerte wurden an verschiedenen Stellen der Objekte ermittelt und jeweils davon den Durchschnitt berechnet. Wobei bei allen Wellenlängen (ausser 266nm)⁸² die gleichen Parameter eingehalten wurden; 1min Bestrahlung bei der jeweiligen Energiedichte, 2Hz und gleicher Strahlabstand (20cm). Zur Bestimmung dieser Werte wurde die Bestrahlung der Proben mit jeweils der niedrigst möglichen Energiedichte durchgeführt, und diese dann stufenweise erhöht.

Als Modifikationsschwellwert wird die geringste Energiedichte definiert, die eine gegenüber der unbestrahlten Originaloberfläche lichtmikroskopisch erkennbare Veränderung der Farbigkeit bzw. der Oberflächenstruktur bewirkt. Die Originaloberfläche wurde dabei vorher mittels Sandstrahlen freigelegt.

Als Abtragsschwellwert wird die geringste Energiedichte definiert, die einen ersten Abtrag von 1mg der Korrosionskruste bewirkt. Dies wurde mit einer Digitalwaage gemessen.

⁸² 10Hz, damit die Kristalle nicht abkühlen

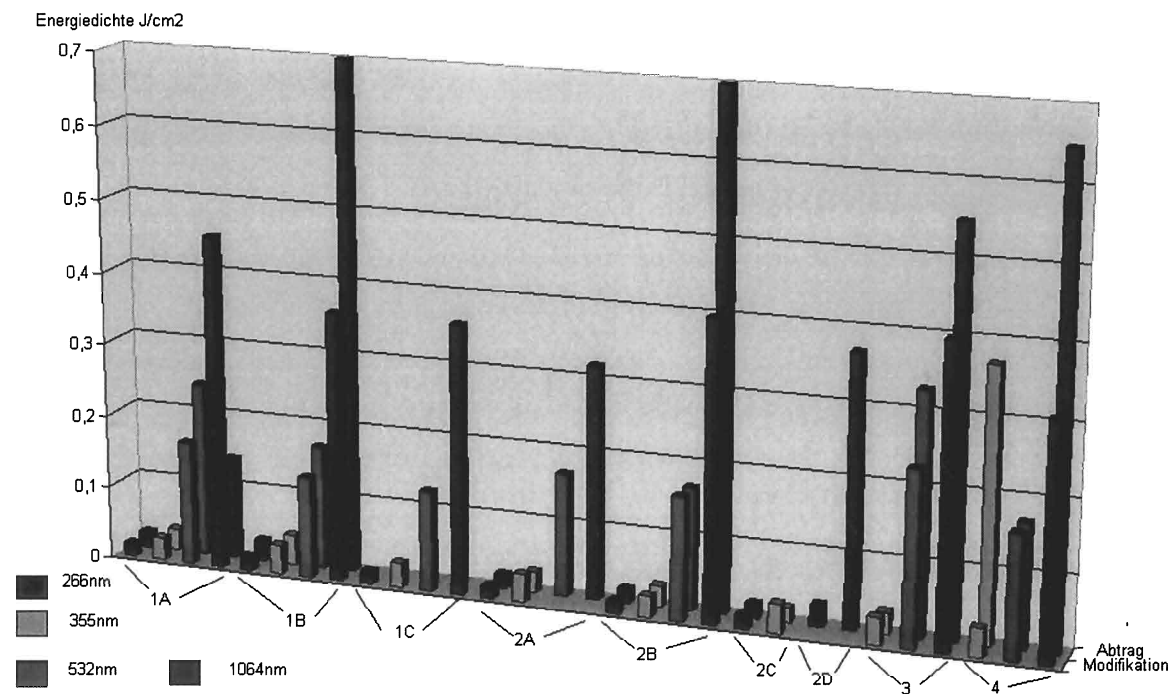


Diagramm 2: Modifikation- und Abtragsschwellwert bei den vier verschiedenen Wellenlängen

Durch dieses Diagramm wird ersichtlich, dass je kleiner die Wellenlänge ist, desto stärker ist die Wechselwirkung mit der Eisenmaterie. Daraus kann man jedoch nicht ableiten, dass bei gleicher Energiedichte der Abtrag der Korrosionskruste bei kleineren Wellenlängen grösser ist⁸³, da die Einflusszone bei höherer Wellenlänge auch grösser ist. Der Abtragsschwellwert der Korrosionskruste und der Modifikationsschwellwert der Originaloberfläche liegen bei allen Wellenlängen ausser bei 1064nm sehr nahe beieinander. Dies bedeutet, dass ein Farbwechsel der Originaloberfläche nach dem Abtrag der Korrosionsschicht schwerlich zu verhindern ist. Bei 1064nm war bei vier Objekten der Abtragsschwellwert viel höher als der Modifikationsschwellwert, bei einem Objekt jedoch auch genau umgekehrt. Daraus kann kein eindeutiges Resultat definiert werden.

Jedoch muss man auch in Betracht ziehen, dass beim Abtragsschwellwert der Korrosionskruste teils auch lose Partikel oder Korrosion vermischt mit Erde abgetragen worden sein kann. Deshalb kann der Abtragsschwellwert teils für die harte Korrosionskruste auch ein wenig höher liegen. Objekt 4 war für diese Messungen nicht wirklich geeignet, da es sehr schwer ist und deshalb die Waage nur noch alle 5mg angegeben hat. Dadurch erscheint der Abtrag der Korrosionskruste bei der Wellenlänge von 355nm auch zu hoch zu sein.

⁸³ Siehe Kapitel 7.3

Der Abtragsschwellwert der Originaloberfläche wurde aus Zeitgründen nur bei 1064nm und 523nm mit den gleichen Parametern gemessen, da sich die Wellenlängen 355nm und 266nm nicht als geeignet herausstellten⁸⁴. Die Originaloberfläche wurde vorher mittels Sandstrahlen freigelegt.

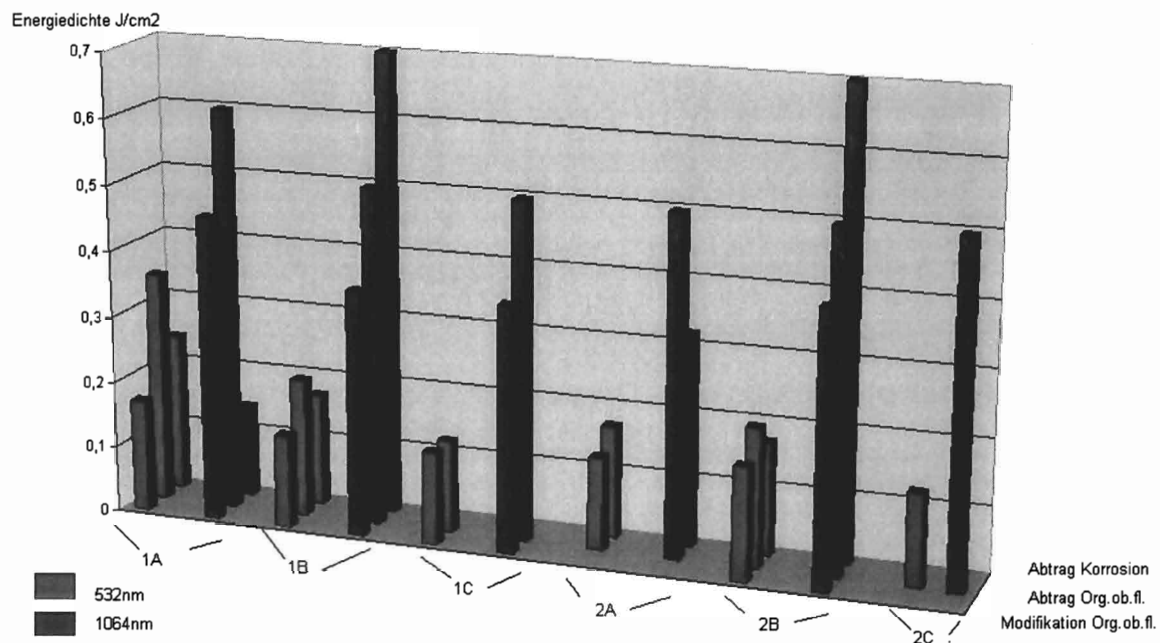


Diagramm3: Modifikations- und Abtragschwellwerte der Originaloberfläche und der Korrosion bei 532nm und 1064nm

1064nm: Der Abtragsschwellwert der Originaloberfläche liegt jeweils höher als der Modifikationsschwellwert und teils höher, teils tiefer als der Abtragsschwellwert der Korrosionskruste.

532nm: Der Abtragsschwellwert der Originaloberfläche liegt meistens höher und einmal gleich hoch wie der Modifikationsschwellwert. Er liegt auch meistens höher als der Abtragsschwellwert der Korrosionskruste.

Aus dem allem könnte man schliessen, dass kein self-limiting Prozess zwischen Korrosion und Originaloberfläche stattfindet, da die Werte jeweils nicht sehr weit voneinander entfernt sind. Auch erscheint es unrealistisch, bei so niedrigen Energiedichten zu arbeiten, da dabei viel zu wenig Korrosionsmaterial pro Zeit entfernt wird.

⁸⁴ Siehe Kapitel 7.3

Ein Vergleich der Schwellwerte hat gezeigt, dass diese von der jeweiligen Wellenlänge abhängig sind. Eine Gegenüberstellung der mittels Reflexionsmessung ermittelten optischen Eigenschaften der Schichten hat jedoch ergeben, dass das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten bzw. des Absorptionsgrades zu den Schwellwerten der Schichten nicht übereinstimmt. Die Schwellwerte müssten, wenn sie von den Absorptionseigenschaften bestimmt werden, dem Absorptionsgrad der Schichten entsprechen. Das konnte nicht bestätigt werden, so dass sich anhand dieser Untersuchungen kein Zusammenhang zwischen Absorption und den Schwellwerten der Schichten ableiten lässt.

Alle Parameter zu den Abtragsuntersuchungen sind im Anhang dieser Arbeit im Kapitel 12.3 aufgeführt.

7.2 Wellenlängeneinfluss auf den Abtrag

Auf vier verschiedenen Objekten wurden jeweils einige Flächen (Maske $0,25\text{cm}^2$) bei verschiedenen Energiedichten bestrahlt (teils auch mit Ethanol befeuchtet) und danach unter dem Mikroskop bewertet.

Die Abbildungen zu den Objekten sind im Anhang Kapitel 12.3 zu finden.

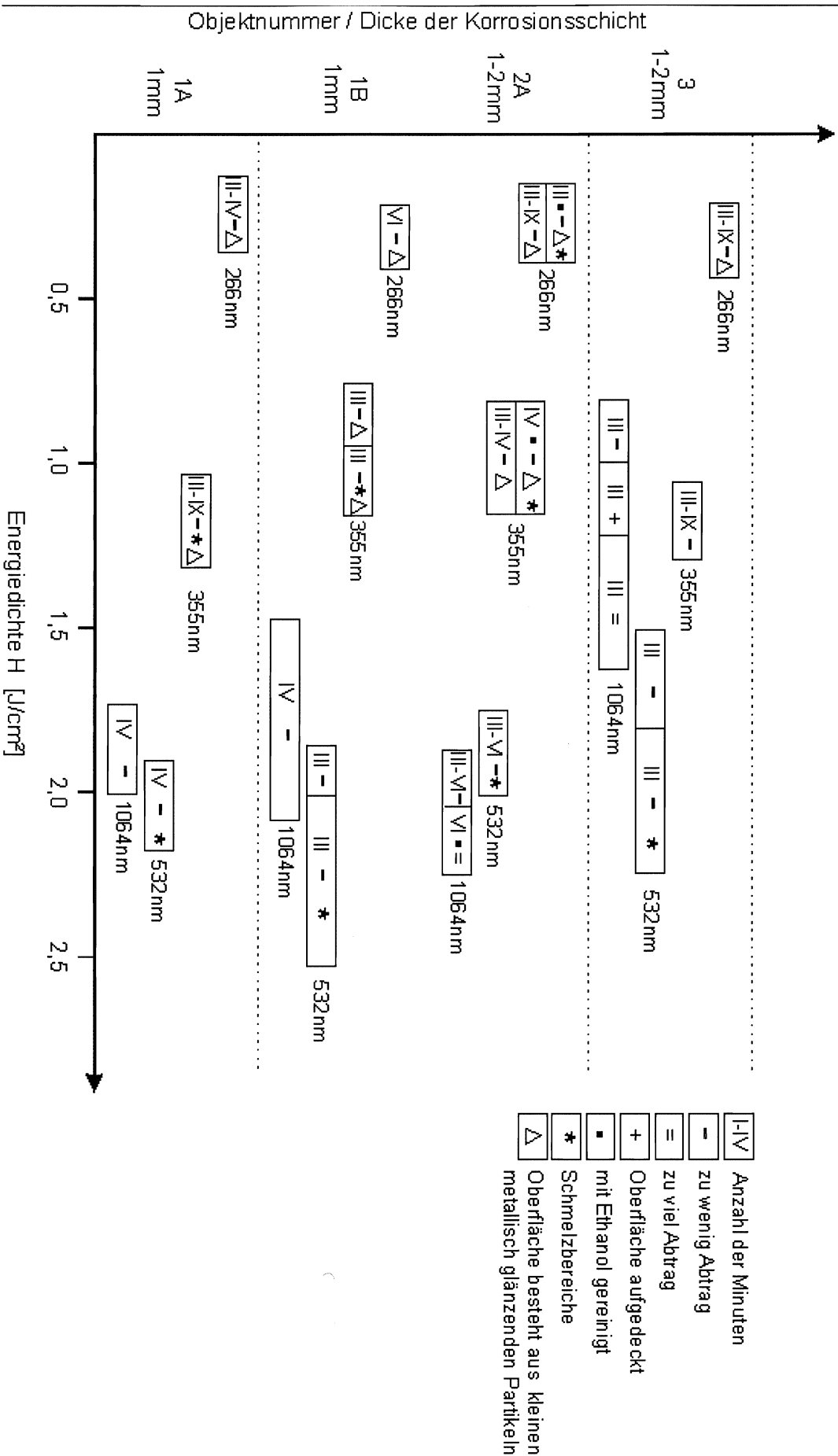


Diagramm 4: Bewertung der Flächen unter dem Mikroskop

7.2.1 Wellenlänge 1064nm

Es wurden verschiedene Abtragsmessungen auf unterschiedlichen Objekten durchgeführt, teils mit verschiedenen Energiedichten, teils mit gleichen Energiedichten.

Auf Objekt 4 mit einer 3-5mm dicken Korrosionskruste wurden kleine Flächen (Maske $0,25\text{cm}^2$) mit verschiedenen Energiedichten ($1,2/1,5/1,7/2,4/3,0/3,5/3,8\text{J/cm}^2$) jeweils 3 Minuten bei 2Hz ($=360$ Pulse) bestrahlt. In dieser Zeit ergab sich auch bei der höchsten Energiedichte keinen praktikablen Abtrag der Korrosionsschicht. Mit $3,8\text{J/cm}^2$ wurde ein weiteres Testfeld 20 Minuten ($=2400$ Pulse) bestrahlt, wobei immer noch nicht genügend Abtrag stattfand. Es erscheint, dass der Laser bei dieser Energiedichte und dieser Wellenlänge für dickere Krusten nicht geeignet ist.

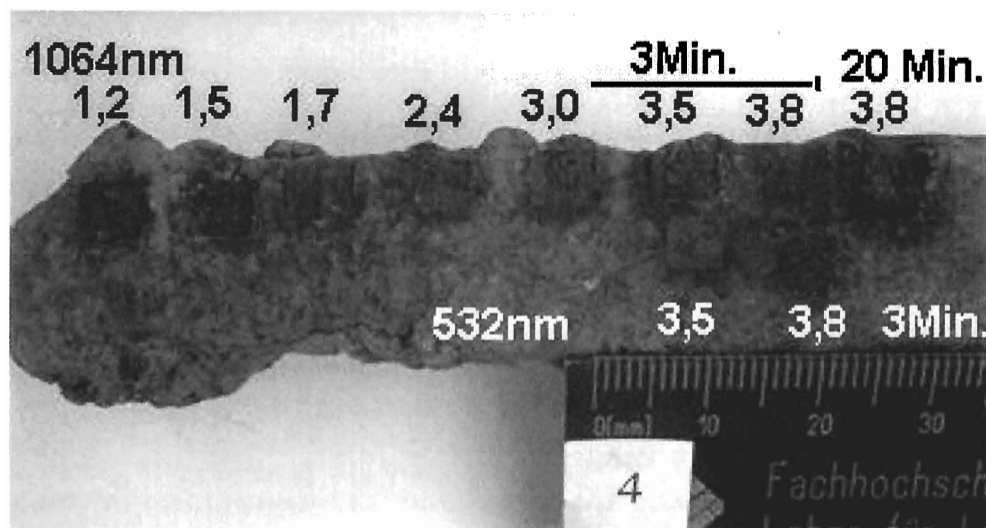


Abb 15: Objekt 4, oben 1064nm, unten 532nm

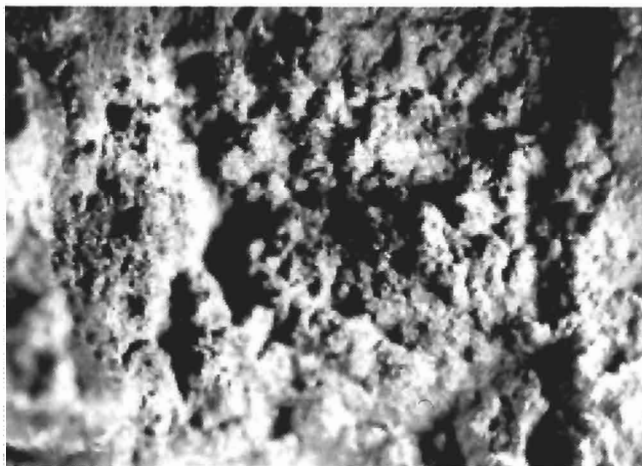


Abb16: Objekt 4, 1064nm, 20 Minuten, $3,8\text{J/cm}^2$, 12 fach vergrößert

Auf 3 Objekten (2B, 2G, 4) wurden auf vier Stellen (Maske 1cm^2) der Abtrag der Korrosionskruste gemessen, wobei die Energiedichte nach einer Minute jeweils ein wenig

erhöht wurde ($0,41\text{--}3,8\text{J}/\text{cm}^2$). Der Abtrag wurde alle Minute mit der Waage bestimmt. Es wurde mit 2Hz gearbeitet. Grafik siehe Anhang Kapitel 12.3.

Auf Objekt 2A wurde auf einer Stelle (Maske 1cm^2) der Abtrag der Korrosionskruste gemessen, wobei die Energiedichte nach einer Minute jeweils ein wenig erhöht wurde ($1,5\text{--}3,8\text{J}/\text{cm}^2$). Der Abtrag wurde alle Minute mit der Waage bestimmt. Es wurde mit 2Hz gearbeitet.

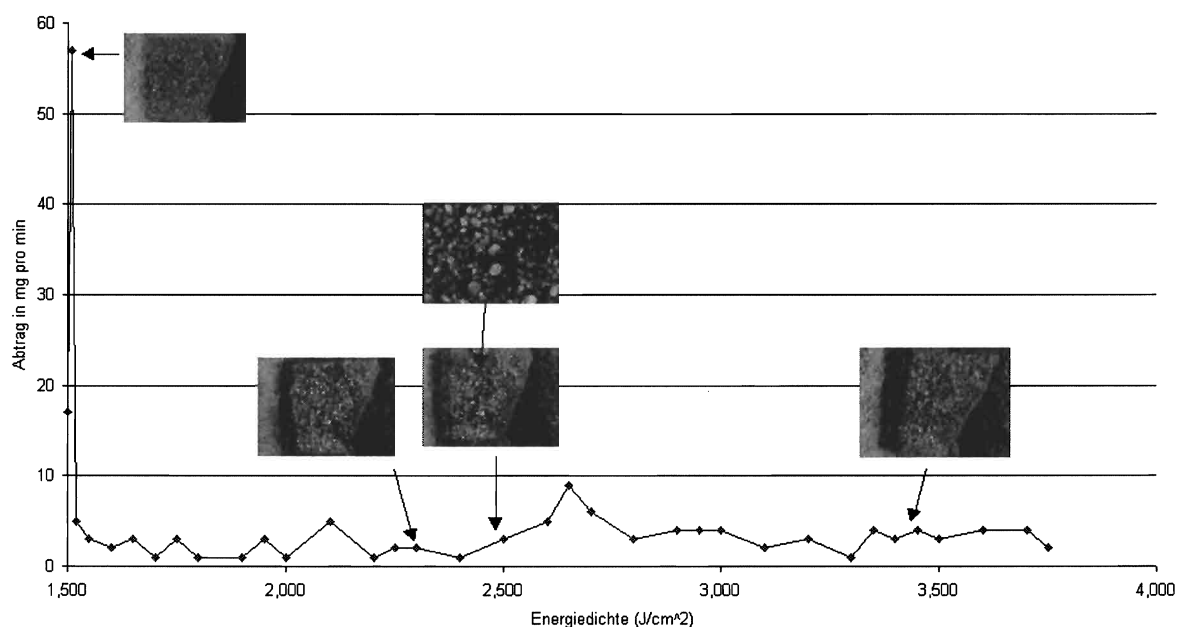


Diagramm5: Objekt 2A, 1064nm, Erhöhung der Energiedichte

Auf Objekt 2A wurde auf einer Stelle (Maske 1cm^2) der Abtrag der Korrosionskruste bei gleichbleibender Energiedichte ($2,6\text{J}/\text{cm}^2$) gemessen. Der Abtrag wurde alle Minute mit der Waage bestimmt. Es wurde mit 2Hz gearbeitet.

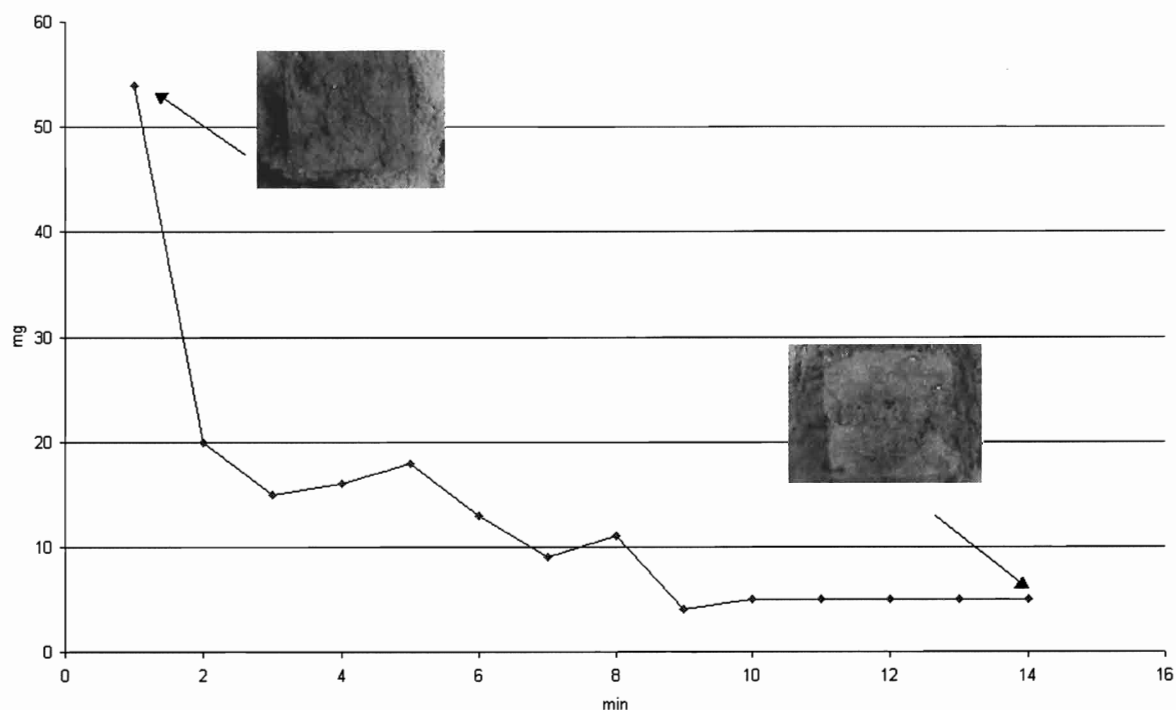


Diagramm 6: Objekt 2A, 1064nm, gleichbleibende Energiedichte

Auf Objekt 5 wurden auf jeweils fünf verschiedenen Stellen (Maske 1cm^2) der Abtrag der Korrosionskruste mit Ethanol und auf fünf Stellen ohne Ethanol gemessen. Der Abtrag wurde alle Minute mit der Waage bestimmt. Es wurde $2,6\text{J}/\text{cm}^2$ und 2Hz verwendet.

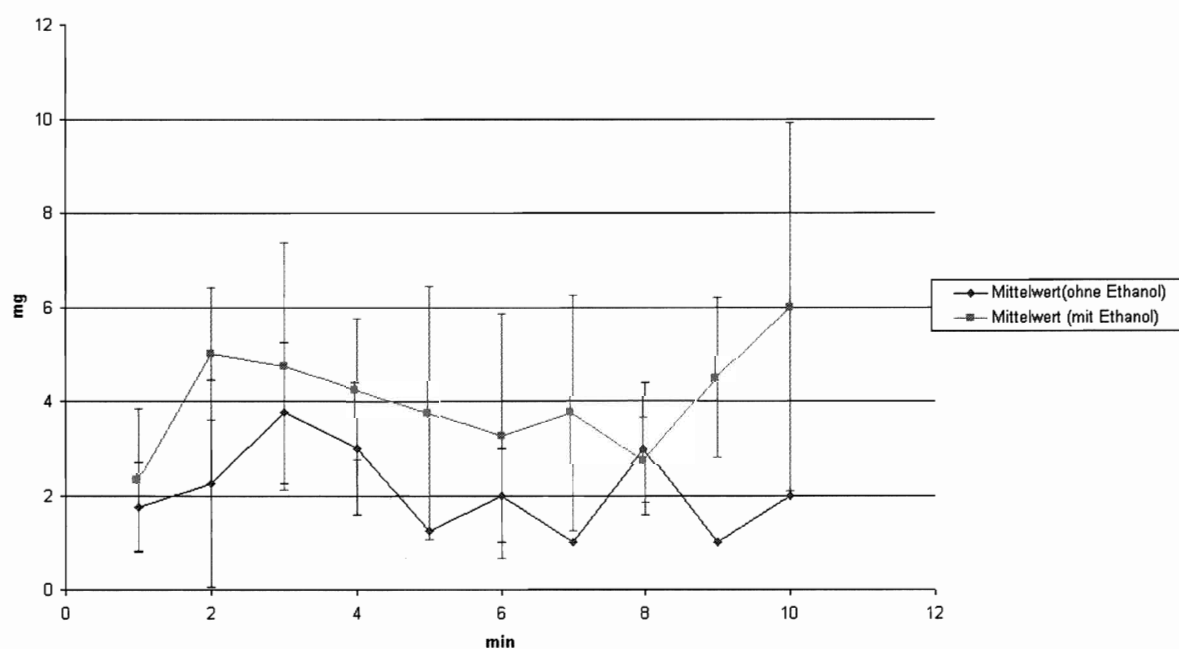


Diagramm 7: Objekt 5, 1064nm, Abtrag mit und ohne Ethanol

7.2.2 Wellenlänge 532nm

Auf 4 Objekten (2C, 2F, 2G, 4) wurden auf vier Stellen (Maske 1cm^2) der Abtrag der Korrosionskruste bestimmt, wobei die Energiedichte nach einer Minute jeweils ein wenig erhöht wurde ($0,17\text{-}3,9\text{J/cm}^2$). Der Abtrag wurde alle Minute mit der Waage bestimmt. Es wurde ebenfalls mit 2Hz gearbeitet. Grafik siehe Anhang Kapitel 12.3.

Auf Objekt 2G wurde auf einer Stelle (Maske 1cm^2) der Abtrag der Korrosionskruste bei gleichbleibender Energiedichte ($2,6\text{J/cm}^2$) gemessen. Der Abtrag wurde alle Minute mit der Waage bestimmt. Es wurde mit 2Hz gearbeitet.

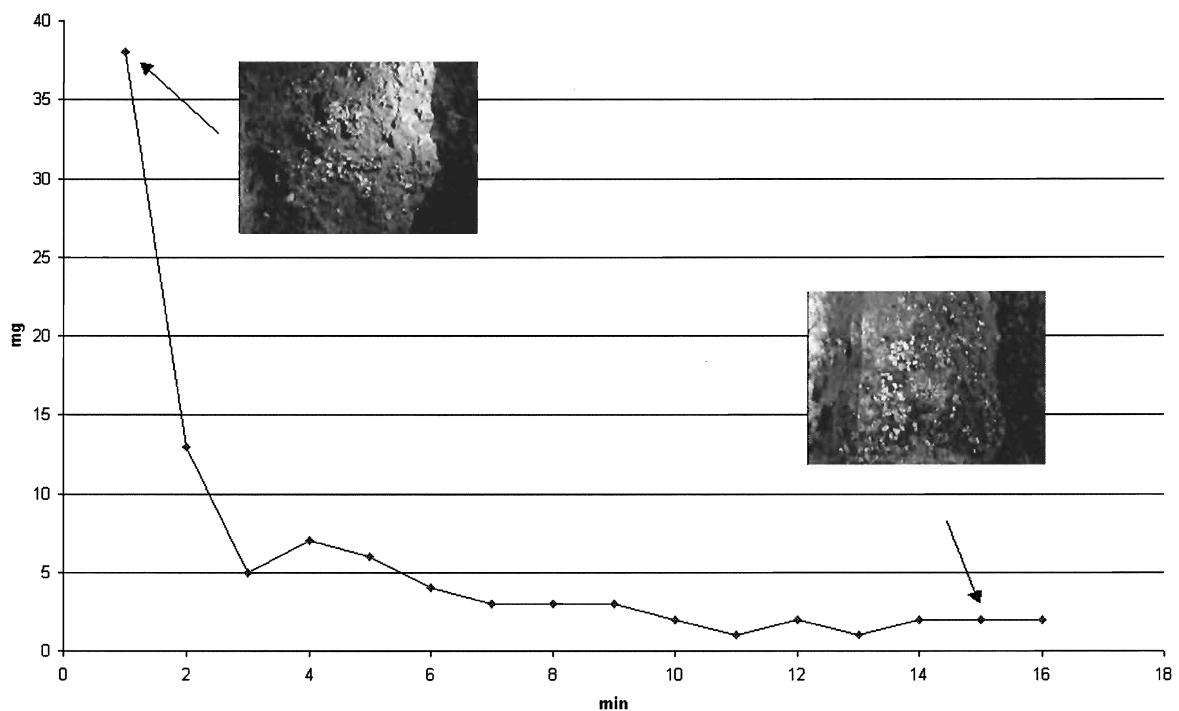


Diagramm 8: Objekt 2G, 532nm, gleichbleibende Energiedichte

Auf Objekt 5 wurden jeweils auf fünf verschiedenen Stellen (Maske 1cm^2) der Abtrag der Korrosionskruste mit Ethanol und auf fünf Stellen ohne Ethanol gemessen. Der Abtrag wurde alle Minute mit der Waage bestimmt. Es wurde mit $2,6\text{J/cm}^2$ und 2Hz gearbeitet.

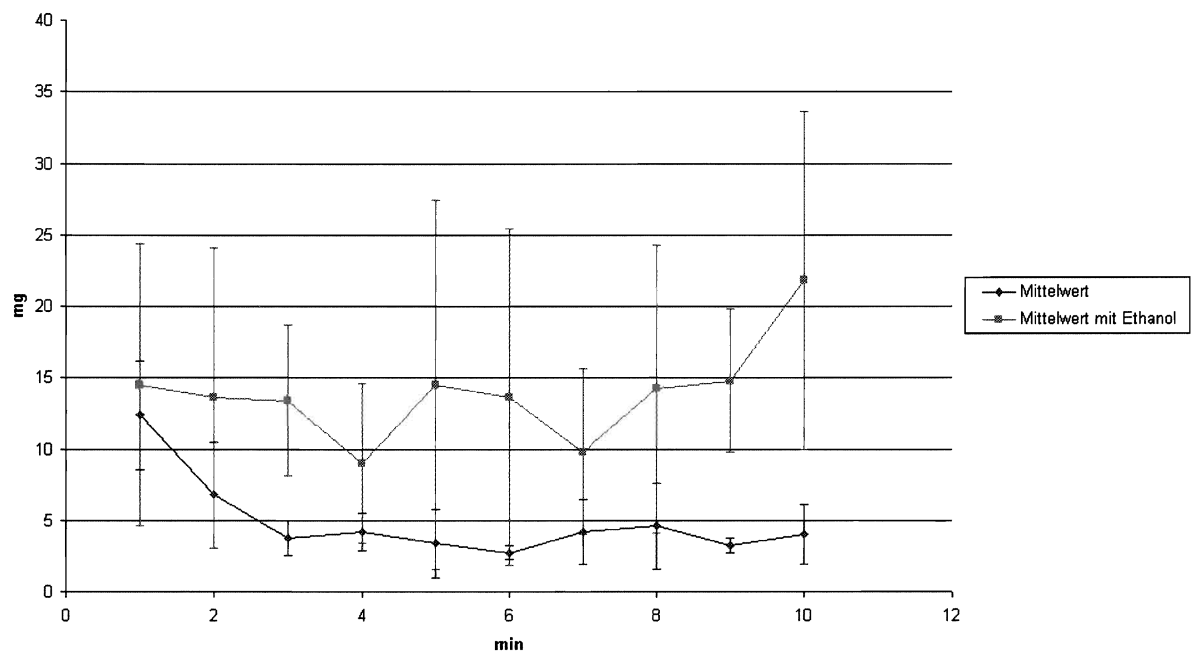


Diagramm 9: Objekt 5, 532nm, Abtrag mit und ohne Ethanol

7.2.3 Wellenlänge 355nm

Auf Objekt 2C wurden jeweils auf fünf verschiedenen Stellen (Maske 1cm^2) der Abtrag der Korrosionskruste mit Ethanol und auf fünf Stellen ohne Ethanol gemessen. Der Abtrag wurde alle Minute mit der Waage bestimmt. Es wurde mit $1,2\text{J}/\text{cm}^2$ und 2Hz gearbeitet.

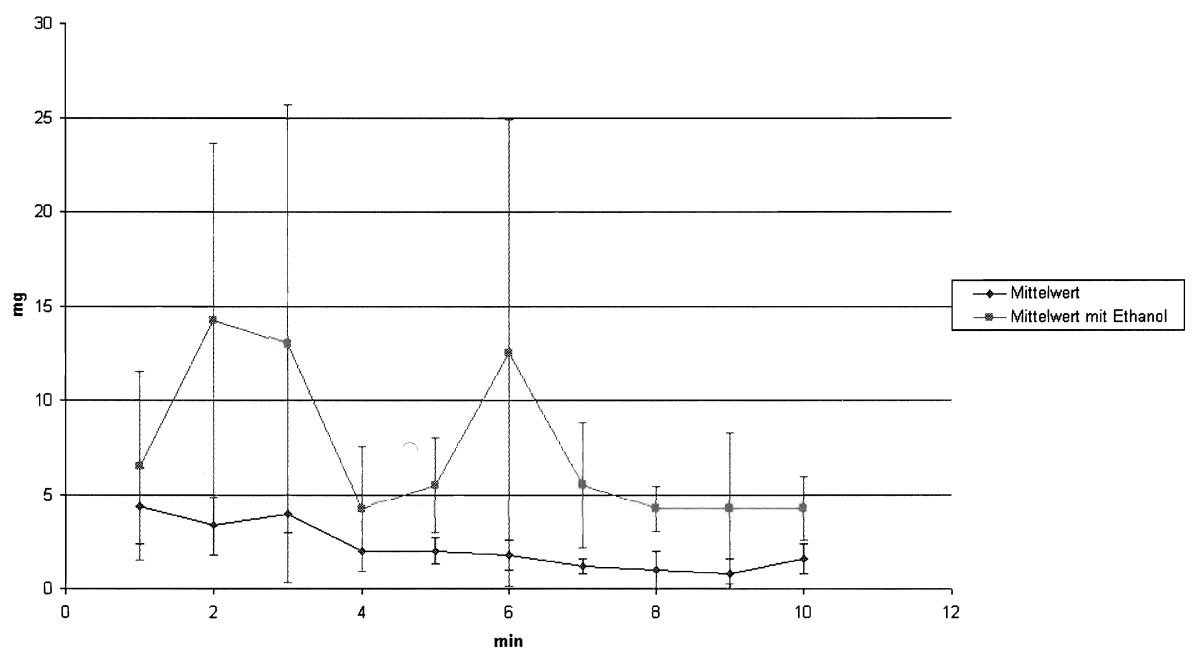


Diagramm 10: Objekt 2C, 355nm, Abtrag mit und ohne Ethanol

7.2.4 Wellenlänge 266nm

Auf Objekt 1A wurden jeweils auf vier verschiedenen Stellen (Maske 1cm²) der Abtrag der Korrosionskruste mit Ethanol und auf vier Stellen ohne Ethanol gemessen. Der Abtrag wurde alle Minute mit der Waage bestimmt. Es wurde mit 0,29J/cm² bei 10Hz bestrahlt.

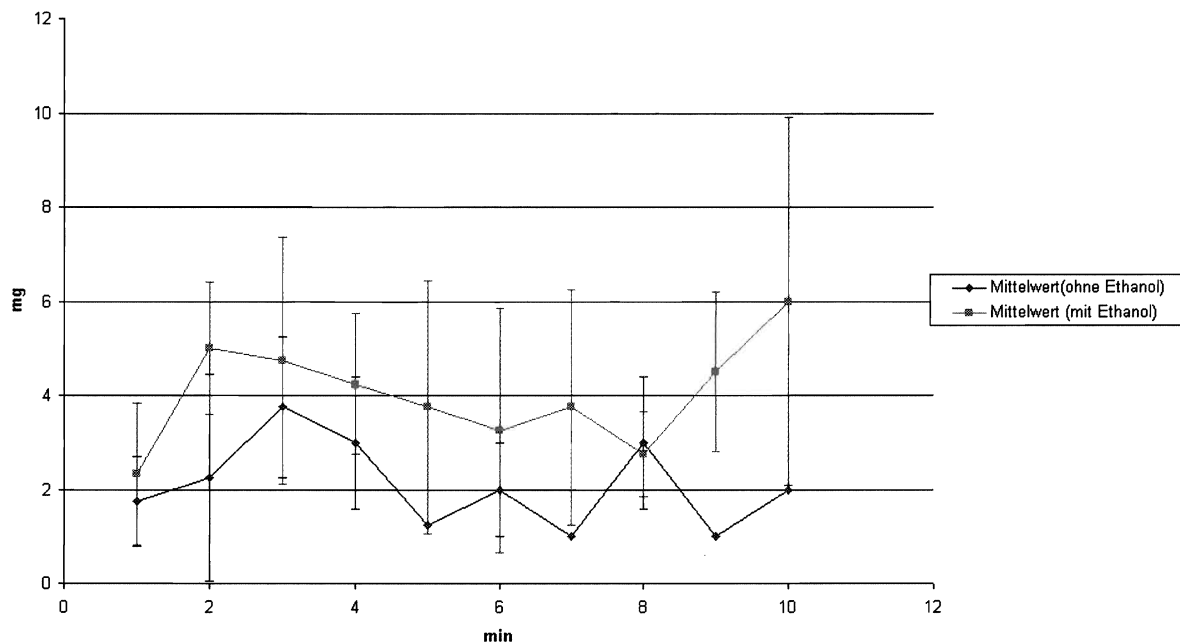


Diagramm 11: Objekt 1A, 266nm, Abtrag mit und ohne Ethanol

Der Flächen- und Höhenabtrag der Korrosionsschichten wurde jeweils bei allen vier Wellenlängen berechnet. Die Dichte der Quarzkörner⁸⁵ wurde nicht berücksichtigt und für die Berechnung des Abtrages ein Durchschnitt von 4,5 g/cm³ Dichte der Eisenoxide⁸⁶ genommen. Es wurde jeweils die gleiche Fläche (1cm²) bestrahlt (alle vier Flächen 10 Minuten, alle Minute wurde der Abtrag auf einer Waage gemessen). Der Abtrag ist in cm³/min angegeben.

Objekt 5, 1064nm mit Ethanol	0,0054	0,0066	0,0052	0,0035	0,0051	0,0020	0,0042	0,0022	0,0022	0,0034
Bei 2,6J/cm ² ohne Ethanol	0,0053	0,0025	0,0020	0,0020	0,0015	0,0015	0,0012	0,0012	0,0010	0,0010
Objekt 5, 532nm mit Ethanol	0,0032	0,0030	0,0029	0,0020	0,0032	0,0030	0,0021	0,0031	0,0032	0,0048
Bei 2,6J/cm ² ohne Ethanol	0,0027	0,0015	0,0008	0,0009	0,0008	0,0006	0,0009	0,0010	0,0007	0,0009
Objekt 2C, 355nm mit Ethanol	0,0014	0,0032	0,0028	0,0009	0,0012	0,0027	0,0012	0,0009	0,0009	0,0009
Bei 1,2J/cm ² ohne Ethanol	0,0010	0,0008	0,0008	0,0004	0,0004	0,0004	0,0002	0,0002	0,0002	0,0004
Objekt 1A , 266nm mit Ethanol	0,0005	0,0011	0,0011	0,0009	0,0008	0,0007	0,0008	0,0006	0,0010	0,0013
Bei 0,29J/cm ² ohne Ethanol	0,0004	0,0005	0,0008	0,0006	0,0003	0,0004	0,0002	0,0007	0,0002	0,0004

Tabelle 2: Abtrag der Flächen in cm³/min

⁸⁵ Dichte von Quarz (1,9 – 2,6g/cm³) je nach Modifikation, Scharff, W. et al. 2000, S.133

⁸⁶ Dichte der Eisenoxide (4 – 5,3g/cm³) je nach Eisenoxid, Scharff, W. et al. 2000, S. 133

Dies stellt den Höhenabtrag (in $\mu\text{m}/\text{min}$) bei 1cm^2 bestrahlter Fläche dar.

Objekt 5, 1064nm mit Ethanol Bei $2,6\text{J}/\text{cm}^2$ ohne Ethanol	54 53	66 25	52 20	35 20	51 15	20 15	42 12	22 12	22 10	34 10
Objekt 5, 532nm mit Ethanol Bei $2,6\text{J}/\text{cm}^2$ ohne Ethanol	32 27	30 15	29 8	20 9	32 8	30 6	21 9	31 10	32 7	48 9
Objekt 2C, 355nm mit Ethanol Bei $1,2\text{J}/\text{cm}^2$ ohne Ethanol	14 9	32 8	28 8	9 4	12 4	27 4	12 2	9 2	9 2	9 4
Objekt 1A, 266nm mit Ethanol Bei $0,29\text{J}/\text{cm}^2$ ohne Ethanol	5 3	11 5	11 8	9 6	8 3	7 4	8 2	6 7	10 2	13 4

Tabelle 3: Höhenabtrag in $\mu\text{m}/\text{min}$

7.3 Interpretation der Ergebnisse

Durch das Diagramm 4 wird ersichtlich, dass sehr oft bei allen Wellenlängen die Korrosion in der getesteten Zeitspanne nicht genügend abgetragen wurde. Dies beinhaltet auch, dass die Quarzkörner nicht abgetragen wurden. Wobei bei 266nm die Oberfläche immer von metallisch glänzenden Partikeln überdeckt war und bei 355nm sehr oft. Schmelzbereiche treten bei 532nm immer bei einer Energiedichte über $2\text{J}/\text{cm}^2$ auf, bei 355nm sehr oft und bei 266nm einmal bei diesen Objekten. Nur bei 1064nm wurde die Oberfläche 2mal zu tief abgetragen und einmal zufriedenstellend aufgedeckt. Auf Objekt 3 traten auf den Flächen, die mit 532nm, 355nm und 266nm bestrahlt wurden, weissliche Schichten auf. Durch ein EDX-Spektrum konnte nachgewiesen werden, dass es sich hierbei um Kalzium/Silizium – Schichten handelt. Sie wurden von den jeweiligen Wellenlängen auch nicht abgetragen.

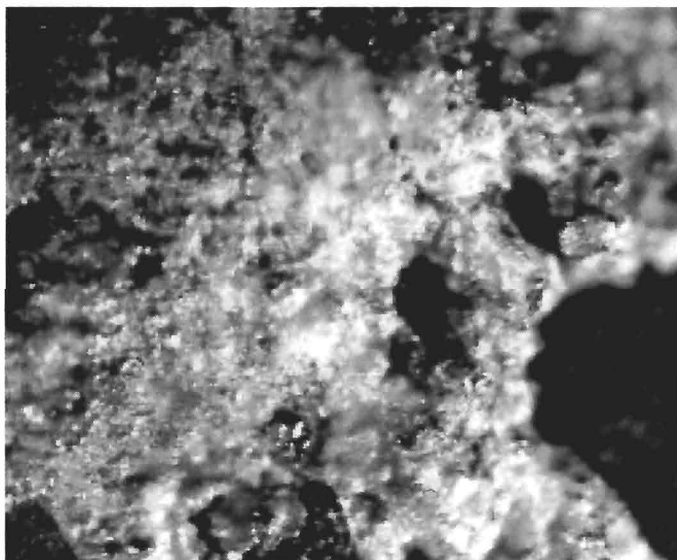


Abb17: Kalzium/Silizium – Schicht auf Objekt 3, 532nm, $2,28\text{J}/\text{cm}^2$, 64 fach vergrössert

Durch all diese Abtragsmessungen⁸⁷ wird die Inhomogenität der Korrosionsschichten aufgezeigt.

Da sich die Korrosionskrusten in Dichte und Menge der Quarzkörner jeweils unterscheiden, können die Ergebnisse auch sehr unterschiedlich ausfallen.

Der Abtrag der Korrosionskruste auf verschiedenen Objekten bei Erhöhung der Energiedichte kann daher nicht wirklich interpretiert werden. Beim Abtrag der Korrosionskruste auf Objekt 2A mit 1064nm wurde, nachdem die lockere Korrosion entfernt wurde, jeweils etwa gleich viel entfernt, obwohl die Energiedichte erhöht wurde. Dies kann damit zusammenhängen, dass viele Quarzkörner auf dieser Fläche vorhanden waren, oder dass in diesem Energiedichtebereich eine Erhöhung keinen grossen Unterschied bewirkt.

Beim Abtrag bei gleichbleibender Energiedichte⁸⁸ wird anfänglich relativ viel Korrosion entfernt, wobei dies auch die locker aufliegende Korrosion darstellen kann. Nach einer gewissen Zeit bleibt der Abtrag stetig, wobei bei 532nm bei gleicher Energiedichte etwa die Hälfte der Menge von 1064nm abgetragen wird. 355nm und 266nm können hierbei nicht verglichen werden, da ihre höchsten Energiedichten viel niedriger liegen.

Mit einem Pyroskop wurden Messungen bei 1064nm und $3,8\text{J}/\text{cm}^2$ auf einem Eisenobjekt durchgeführt. Mit dem Pyroskop kann berührungslos die Temperatur des Objektes während der Bestrahlung ermittelt werden. Da jedoch das Pyroskop erst Temperaturen ab 300°C mit einem Zeitabstand von $30\mu\text{s}$ misst und der Laserstrahl 5-7ns (also viel kürzer) dauert, wird damit die Erhitzung der Wärmeeinflusszone mitgemessen. Es stellte sich heraus, dass das Objekt sich nicht über 300°C erhitzt während der Bestrahlung und deshalb Gefügestrukturänderungen während der Bestrahlung oder durch den Laser unwahrscheinlich sind. Mit einem Temperatursensor (Firma Testo, 825-T4) wurde bei 1064nm, $3,8\text{J}/\text{cm}^2$ und 2Hz nach einer Minute Bestrahlung die Oberflächentemperatur gemessen, wobei 70°C angegeben wurde. Bei 532nm und einer Energiedichte von $3,8\text{J}/\text{cm}^2$ und 2Hz wurde nach einer Minute Bestrahlung 49°C gemessen. Bei 355nm und einer Energiedichte von $1,2\text{J}/\text{cm}^2$ und 2Hz wurde nach einer Minute Bestrahlung $37,6^\circ\text{C}$ gemessen. Bei 266nm und einer Energiedichte von $0,29\text{J}/\text{cm}^2$ und 10Hz wurde nach einer Minute Bestrahlung 47°C gemessen. Da bei 532nm und 355nm bei höheren Energiedichten auf einigen Objekten Schmelzbereiche aufgetreten sind, kann man damit rechnen, dass im ns-Bereich Temperaturen höher als 1527°C

⁸⁷ Diagramm 5-11

⁸⁸ Diagramm 6 und 8

(Schmelzpunkt von Magnetit⁸⁹) auf der unmittelbaren Oberfläche aufgetreten sind. Dies wirkt sich jedoch nicht auf die innere Gefügestruktur aus, da die Laserstrahlung dafür viel zu kurz andauert.

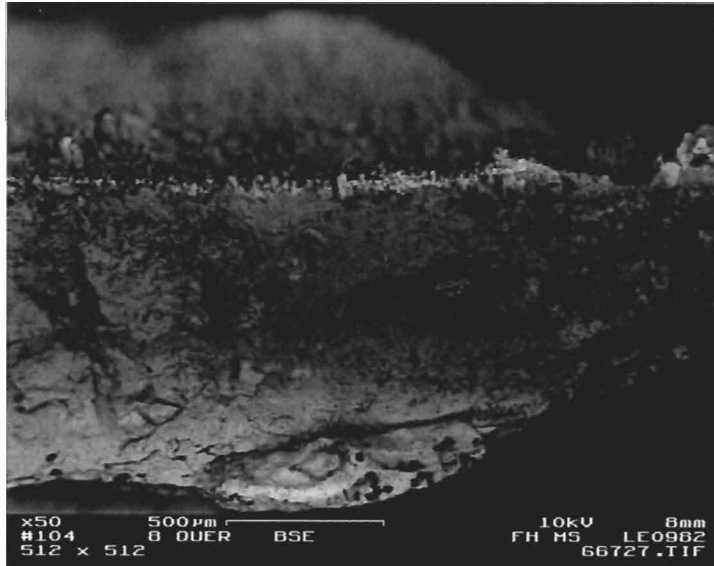


Abb18: Objekt 8B, die obere Seite wurde mit 1064nm, 2,6J/cm², 2Hz und 4 Minuten lang bestrahlt. Durch den Querschnitt ist ersichtlich, dass sich nur die Oberfläche durch den Laserstrahl verändert hat.

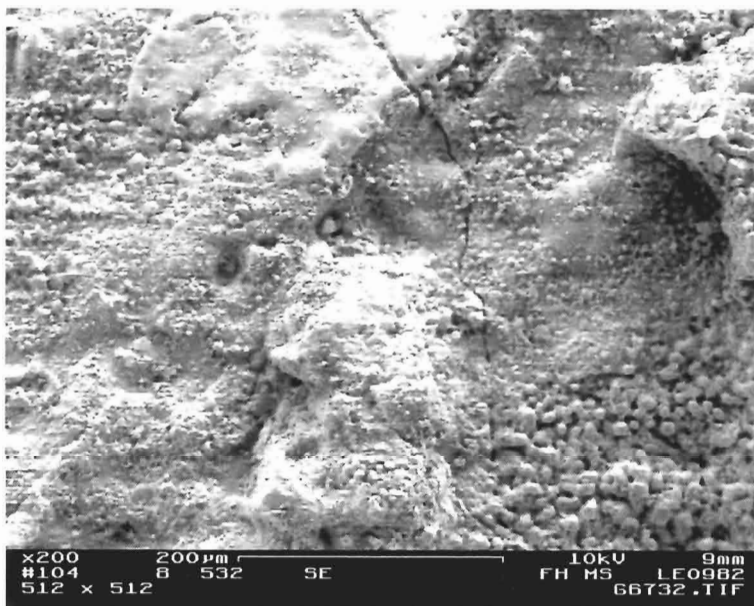


Abb19: Objekt 8B, die Fläche wurde mit 532nm, 3,8J/cm², 2Hz und 10 Minuten lang bestrahlt. Es sind Schmelzpunkte und oben ein Schmelzbereich sichtbar.

Welche Abtragsmechanismen (thermisch, mechanisch, photochemisch) auf der Oberfläche stattfinden, kann nicht genau eingegrenzt werden. Welcher Mechanismus dominiert, hängt

⁸⁹ <http://www.berthold-weber.de/magne.htm>

von den verwendeten Parametern wie Wellenlänge und Energiedichte des Laserpulses ab, genauso bildet sich bei genügend hoher Energiedichte bei allen vier Wellenlängen auch ein Plasma.

Das grundlegende Prinzip der Laserreinigung ist jedoch, dass die absorbierte Laserenergie die Oberflächenschicht (die korrodierte Schicht) ausdehnt und dadurch die Adhäsion zum kühleren Substrat zerbrochen wird. Man rechnet theoretisch bei rauhen, inhomogenen Proben damit, dass der Laserstrahl 1/10 seiner Wellenlänge in das Material eindringt.⁹⁰ Dies kann jedoch bei inhomogenen Materialien nicht berechnet werden. Es wird nur als Faustformel betrachtet, da die Energiedichte auch eine Rolle spielt. Theoretisch würde dies bei 1064nm bedeuten, dass der Laserstrahl 106nm in das Material eindringt, bei 532nm → 53nm, bei 355nm → 35nm und bei 266nm → 26nm.

Um die Korrosionsprodukte zu analysieren wurden einige Proben mit dem Röntgendiffraktometer untersucht. Es wurde jeweils die äussere Korrosionsschicht von einem Objekt aus dem Lehm Boden analysiert und die äussere und innere (unter der Originaloberfläche) Korrosionsschicht von einem Objekt aus dem Quarzsandboden. Die innere Korrosionsschicht von einem Objekt aus dem Lehm Boden konnte nicht analysiert werden, da diese Objekte nicht zerstört werden durften und sie auch noch einen Eisenkern enthielten.

Die innere Korrosionsschicht von Objekt 1B enthielt:

Mengenanteil	Kristalline Anteile	Mineralname	Chemische Formel
gross	Eisenoxid	Magnetit	Fe_3O_4
mittel	Eisenoxidhydroxid	Goethit	$\alpha\text{-FeOOH}$

Die äussere Korrosionsschicht von Objekt 1D enthielt:

Mengenanteil	Kristalline Anteile	Mineralname	Chemische Formel
gross	Siliciumdioxid	Quarz	SiO_2
mittel	Eisenoxidhydroxid	Lepidocrocit	$\gamma\text{-FeOOH}$
klein	Eisenoxid	Hämatit	Fe_2O_3

⁹⁰ Mündliche Mitteilung von Dipl.-Ing. J.Hildenhagen

Die äussere Korrosionsschicht von Objekt 4 enthielt:

Mengenanteil	Kristalline Anteile	Mineralname	Chemische Formel
Gross	Siliciumdioxid	Quarz	SiO_2
Mittel	Eisenoxidhydroxid	Goethit	$\alpha\text{-FeOOH}$
klein	Eisenoxidhydroxid	Lepidocrocit	$\gamma\text{-FeOOH}$

Tabelle 4: Röntgendiffraktometeranalysen

Da bei diesem Objekt die innere Korrosionsschicht vor allem Magnetit und Goethit enthält, kann man davon ausgehen, dass, wenn man die REM-Bilder betrachtet, die Oberfläche, falls sie von den Laserstrahlen verändert wurde, vor allem als oberste dünne Schicht geschmolzenes Magnetit und Goethit enthält und von dem her eine dünne amorphe Schicht auf der Oberfläche darstellt.

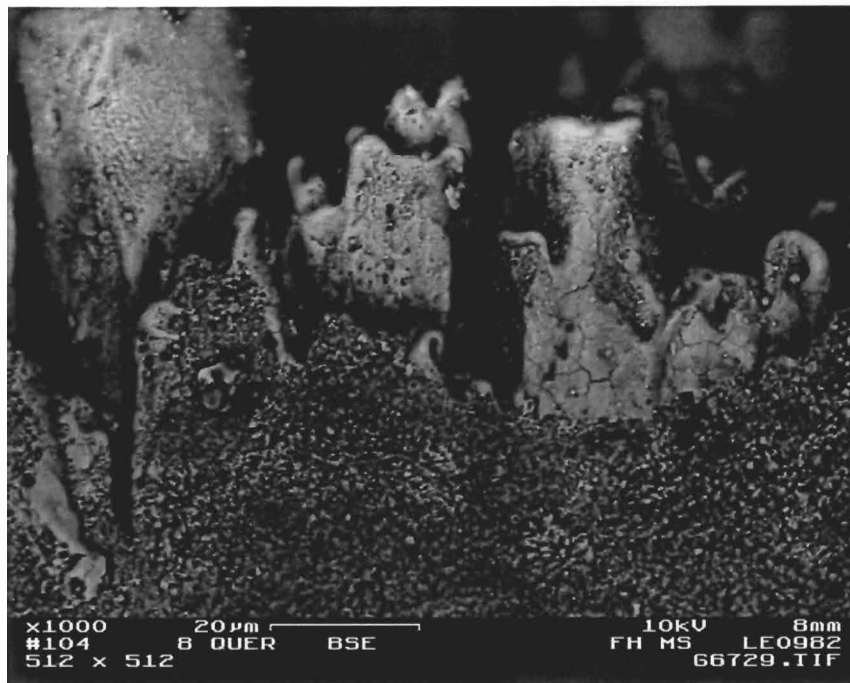


Abb 20: Objekt 8B, 1064nm, Detail des Querschnittes

Gleichzeitig wurden auch die Mössbaueranalyse angewendet. Eine Probe der inneren Korrosionsschicht von 2B und eine Probe der äusseren Korrosionsschicht von 2G wurde bei Raumtemperatur, bei 78 Kelvin und mit Helium bei 4-7 Kelvin gemessen. Bei Raumtemperatur und 78 Kelvin konnten die Resultate noch nicht gedeutet werden, jedoch am ehesten mit 4-7 Kelvin. Bei der Probe von Objekt 2B wurde ein Magnetfeld von etwa 50T (Tesla) festgestellt. Dies kann mit einem geringfügig grösserem Magnetfeld jedoch mit geringerer Intensität und ein drittes mit etwas kleinerem Feld und noch geringerer Intensität

ergänzt werden. Bei der Probe von Objekt 2G wurde ein Magnetfeld von 50T (Tesla) und zusätzlich ein zweites mit kleinerem Magnetfeld von 45 T (Tesla) gemessen.

α - bzw. γ -Fe₂O₃ und Fe₃O₄ haben alle bei 4 K zumindest an einigen Kristallplätzen Magnetfelder über 50T. Bei den Hydroxiden findet man Verbindungen, die zu den gesuchten Magnetfeldern passen würden, wie α -FeOOH (50,4T), β -FeOOH (47,5T) und γ -FeOOH (46T).

Man könnte sich also vorstellen, dass in beiden Proben stark verunreinigtes α -FeOOH und in der Probe von Objekt 2G zusätzlich eventuell β -FeOOH und γ -FeOOH vorliegen, wobei die letzteren einzeln oder nebeneinander denkbar sind. Das müsste jedoch noch durch andere Methoden erhärtet werden.

Wenn man dies mit den Röntgendiffraktometerergebnissen vergleicht, stimmen die Resultate bei den Objekten aus dem gleichen Bodentyp nur teilweise übereinander.

Um die Korrosionsprodukte von zwei bestrahlten Flächen (1064nm und 532nm) zu analysieren, wurde die XPS-Analyse angewendet. Es war jedoch nicht möglich, die Ergebnisse zu deuten, da die Unterschiede der Kurven nicht gross genug waren und XPS nur die äusserste Atomschicht erfasst.

Auf zwei Objekten, die jeweils mit allen Wellenlängen bestrahlt wurden, wurden CIE-Lab Farbmessungen durchgeführt. Es konnten jedoch Fehler auftreten, da die Proben nicht plan sind. Deshalb wurde von mehreren Messungen (mindestens fünf) jeweils der Mittelwert ermittelt und die Kommastellen aufgerundet.

Objekt 6 ist ein länglicher Stab. Die Flächen sind jeweils 5cm² gross. Die mit dem Laser bestrahlten Flächen wurden jeweils auch mit Ethanol befeuchtet.

Fläche	mit Korund gesandstrahlt	1064nm	532nm	355nm	266nm
L	36	30	29	26	25
a	4	1	2	2	2
b	3	-1	2	0	2
angegebener Farbwert	grau	schwarz	schwarz	schwarz	schwarz

Objekt 1B ist ein gebogenes Plättchen. Die Flächen sind jeweils $0,25\text{cm}^2$ gross und wurden ohne Ethanol bestrahlt.

Fläche	mit Korund gesandstrahlt	1064nm	532nm	355nm	266nm
L	35	25	22	27	32
a	3	2	2	0	1
b	2	2	3	-2	-2
angegebener Farbwert	grau	schwarz	schwarz	schwarz	grau

Tabelle5: CIE-Lab Farbmessungen

Da bei 1B immer sozusagen der gleiche Punkt bestrahlt wurde, konnte viel mehr chemische und thermische Reaktion stattfinden, deshalb sind die Daten ein wenig unterschiedlich.

7.4 Erhöhung der Reinigungsleistung durch Flüssigkeitsbenetzung

Da die Quarzkörner in der Korrosionsschicht und die Kalzium/Siliziumschicht auf Objekt 3 sich durch die Laserstrahlen nicht abtragen liessen, wurde untersucht ob die Reinigungseffizienz durch eine Flüssigkeitsbenetzung unmittelbar vor der Laserreinigung gesteigert werden könnte. Es wurde Ethanol und nicht Wasser benutzt, da bei Rückständen im Objekt bei einem erhaltenen Eisenkern die Korrosion wieder oder weiter aktiviert werden könnte. Ethanol transmittiert die Strahlen aller vier Wellenlängen zu mindestens 98%. Dadurch entstehen auf der Oberfläche Dampfdrücke, wenn der Laserstrahl auftrifft⁹¹.

Auf dem Objekt 2H wurde mit der Wellenlänge 1064nm, 532nm und 355nm auf einer Fläche von jeweils 2cm^2 eine Seite jeweils mit Ethanol befeuchtet und eine Seite trocken bestrahlt. Nach jeweils einer Minute wurde erneut Ethanol aufgetragen. Die Laserfrequenz betrug 2Hz.

1064nm: Die Flächen wurde jeweils einzeln (1cm^2) drei Minuten bestrahlt und bei ungenügender Reinigungsleistung die Energiedichte erhöht. Die Energiedichte wurde von $1,5\text{J}/\text{cm}^2$ bis auf $2,6\text{J}/\text{cm}^2$ gesteigert. Bei $2,5\text{J}/\text{cm}^2$ platzte auf der mit Ethanol befeuchteten Fläche ein Teil der Oberfläche ab, da sich dort ein kleiner Hohlraum befand und das Ethanol wahrscheinlich eingedrungen war. Nach der Bestrahlung mit einer Energiedichte von $2,6\text{J}/\text{cm}^2$ waren auch die restlichen Quarzkörner auf der mit Ethanol befeuchteten Fläche

⁹¹ Siehe Kapitel 4.3.4

entfernt. Auf der anderen Fläche war die Korrosion noch nicht restlos entfernt und es waren auch noch einige Quarzkörner vorhanden.

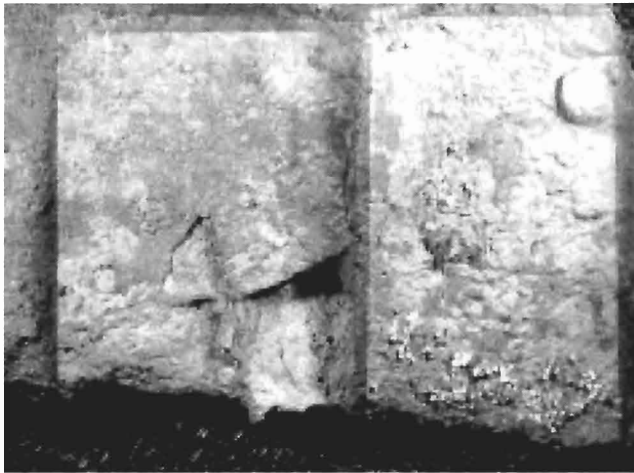


Abb 21:1064nm, links mit Ethanol, rechts ohne, 4 fach vergrößert

532nm: Die beiden Flächen wurden jeweils zwei Minuten bestrahlt und bei ungenügender Reinigungsleistung die Energiedichte erhöht. Die Energiedichte wurde von $2,6\text{J}/\text{cm}^2$ bis auf $3,8\text{J}/\text{cm}^2$ gesteigert. Auf beiden Flächen waren noch Quarzkörner vorhanden. Nach weiteren 10 Minuten Bestrahlung waren die Quarzkörner jedoch auf der mit Ethanol befeuchteten Fläche abgetragen, auf der anderen Fläche jedoch nicht und auch restliche Korrosion war noch vorhanden. Auf beiden Flächen waren Schmelzbereiche sichtbar.

355nm: Die beiden Flächen wurden jeweils 2 Minuten bestrahlt und bei ungenügender Reinigungsleistung die Energiedichte erhöht. Die Anfangsenergiedichte war $0,78\text{J}/\text{cm}^2$, welche bis $1,02\text{J}/\text{cm}^2$ gesteigert wurde. Auf beiden Flächen waren noch Quarzkörner und restliche Korrosion vorhanden. Auf der Fläche ohne Ethanol behandelt, war fast kein Abtrag sichtbar. Nach weiteren 10 Minuten war die Oberfläche der mit Ethanol befeuchteten Fläche immer noch nicht vollständig gereinigt. Auf der anderen Fläche war nur ein geringer Abtrag feststellbar.

Mit der Wellenlänge 266nm wurde dieser Versuch nicht unternommen, da bei den Abtragsergebnissen mit und ohne Ethanol schon sichtbar wurde, dass sehr wenig Material bei so geringen Energiedichten abgetragen wird.

Beim Abtrag der Korrosionskruste mit und ohne Ethanol wird bei allen Wellenlängen klar ersichtlich, dass mit Ethanol mehr abgetragen wird. Somit hat sich herausgestellt, dass durch Befeuchten der Korrosionsschicht die bei der Absorption der Strahlung umgewandelte Wärmeenergie vom Ethanol aufgenommen wird und somit durch Expansion des verdampfenden Ethanols der Abtragsprozess unterstützt wird. Auch sind die Abtragsmengen⁹² höher bei 1064nm als bei 532nm obwohl mit der gleichen Energiedichte bestrahlt wurde.

Dadurch dass man die zu reinigenden Flächen vorher mit einer Flüssigkeit befeuchtet, lässt sich ein besseres Resultat erzielen, indem die Quarzkörner bei genügend hoher Energiedichte abgetragen werden und auch Kalzium/Siliziumschichten entfernt werden können.

7.5 Übertragung der Ergebnisse auf grössere Flächen

Die vier Wellenlängen wurden auch auf grösseren Flächen angewendet um einen besseren Eindruck für die praktische Anwendbarkeit zu erhalten.

Bei Objekt 6 wurde zuerst eine kleinere Fläche mit Korund (53-88µm) gesandstrahlt, damit man eine Vergleichsfläche hat. Die bestrahlten Flächen waren jeweils 5cm² gross, wurden mit 2Hz (ausser 266nm) und kleinstem Fokus bestrahlt und jeweils jede Minute mit Ethanol befeuchtet.

1064nm: Die Fläche wurde zuerst fünf Minuten mit Hilfe von Ethanol bei einer Energiedichte von 2,6J/cm² bestrahlt bis alle Quarzkörner entfernt waren. Danach wurde sie bei gleicher Energiedichte ohne Ethanol noch weitere zwei Minuten bestrahlt um die Korrosion schonender abzutragen. Die Fläche erscheint planförmiger und weniger kraterförmig als die gesandstrahlte Fläche, jedoch ein wenig offen und porös.

Dies kann vielleicht auch daran liegen, dass zwei Minuten ohne Ethanol bestrahlt wurde. An zwei kleinen Stellen ist der Eisenkern sichtbar, der Abtrag also schon zu tief. Die Oberfläche ist intensiv schwarz gefärbt.

⁹² Siehe Kapitel 7.2

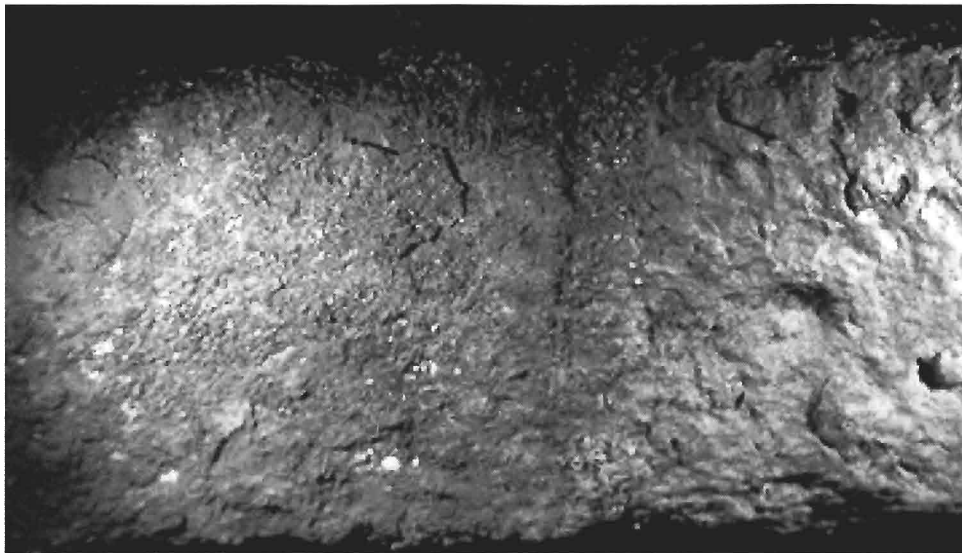


Abb22: Objekt 6, links mit 1064nm bestrahlt, rechts mit Korund gesandstrahlt, 3,15 fach vergrößert

532nm: Die Fläche wurde 12 Minuten mit Hilfe von Ethanol bei einer Energiedichte von $3,8\text{J}/\text{cm}^2$ bestrahlt bis die Quarzkörner entfernt waren und die Fläche gereinigt erschien. Viele Schmelzbereiche sind auf der Oberfläche unter dem Mikroskop sichtbar. An zwei kleinen Stellen ist man schon zu tief und der Eisenkern ist sichtbar. Die Ebene wirkt flächiger und weniger pocken- und kraterförmig im Vergleich mit der sandgestrahlten Fläche.



Abb23: 532nm, 4fach vergrößert

Um zu sehen, ob sich die Schmelzflächen durch dauerndes Befeuchten der Oberfläche vermeiden liessen, wurde auf der Rückseite eine gleichgrosse Fläche bestrahlt. Sofort nachdem das Ethanol verdampft war, wurde jeweils neues aufgetragen. Es waren immer noch teilweise Schmelzflächen sichtbar jedoch weniger als auf der vorhergehenden Fläche. Auch waren Bereiche sichtbar mit punktförmigen Schmelzkügelchen. Die Verdampfung des Ethanols bzw. die Anwesenheit des Ethanols stellt somit einen kurzzeitigen Schutz vor thermischer Belastung bei der Bestrahlung dar!

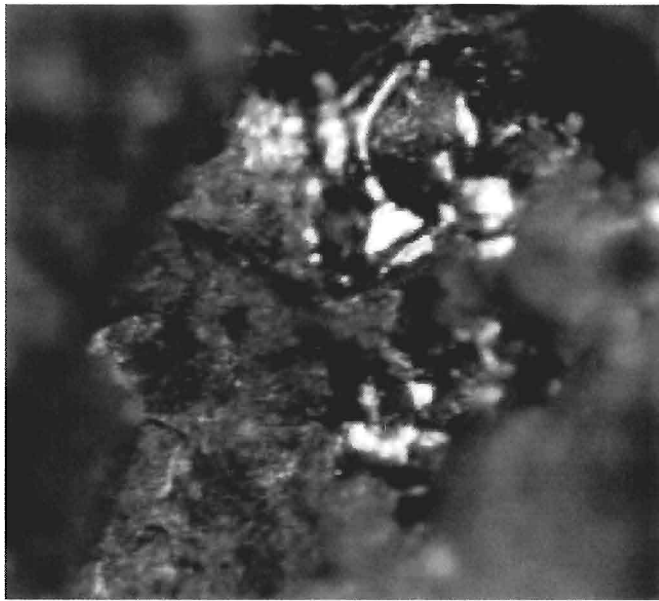


Abb 24: 532nm, Schmelzfläche, 80fach vergrößert

355nm: Die Fläche wurde mit Hilfe von Ethanol bei einer Energiedichte von $1,02\text{J}/\text{cm}^2$ bestrahlt. Nach 33 Minuten war die Fläche immer noch nicht vollständig gereinigt, es befanden sich immer noch Quarzkörner und aufliegende Korrosion oberhalb der Originaloberfläche. Unter dem Mikroskop sind keine Schmelzbereiche sichtbar, jedoch vereinzelt teils metallisch wirkende Schmelzpartikel. Die Oberfläche hat eine intensive Schwarzfärbung.

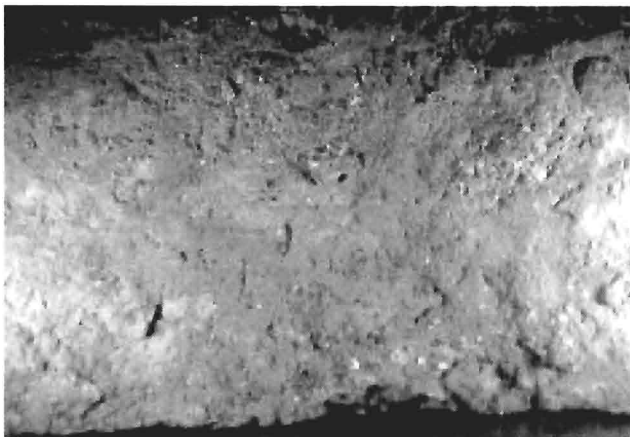


Abb25 :355nm, 3,15fach vergrößert

266nm: Die Fläche wurde mit Hilfe von Ethanol bei einer Energiedichte von $0,29\text{J}/\text{cm}^2$ bestrahlt. Nach 23 Minuten war eine minimale Entfernung der Quarzpartikel und ein minimaler Abtrag bemerkbar. Es wurde nicht weiter bestrahlt, da diese Energiedichte nicht

genügt, um die Quarzpartikel und weitere Korrosion abzutragen. Die Oberfläche hat eine intensive Scharzfärbung.



Abb26: 266nm, 3,15fach vergrößert

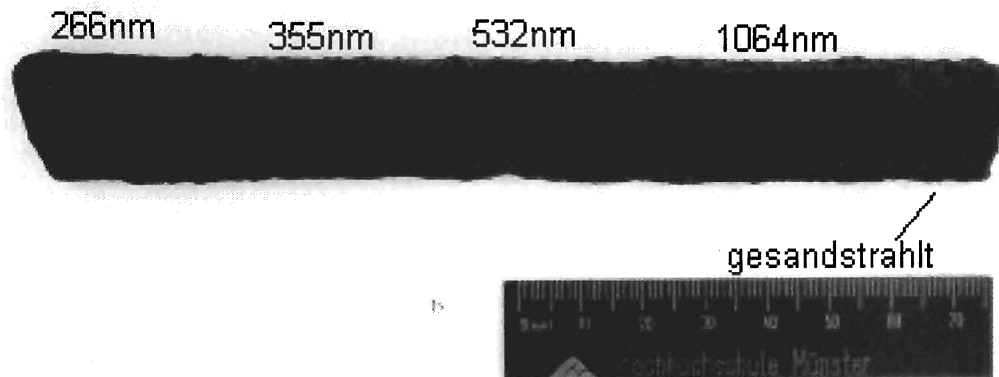


Abb27: Objekt 6, alle vier Wellenlängen

532nm wird optisch am besten bewertet bei diesem Objekt, sofern die unter dem Mikroskop sichtbaren Schmelzflächen nicht berücksichtigt werden.

Bei Objekt 3 wurde jeweils eine gleich grosse Fläche (11cm^2) mit einer Korrosion von 1-3mm Dicke gesandstrahlt und mit 1064nm und 532nm bestrahlt. 355nm und 266nm wurden nicht mehr angewendet, da die Energiedichten zu niedrig waren um in einem sinnvollen Zeitrahmen die 2-3mm dicke Korrosion zu entfernen. Es wurden die gleichen Parameter für 1064nm und 532nm wie bei Objekt 6 genommen, nur dass die Fläche permanent mit Ethanol befeuchtet wurde, sobald es verdampfte.

Gesandstrahlte Fläche: Die Fläche wurde mit Korund ($53\text{-}88\mu\text{m}$) mit einer Strahldüse von 0,8mm bei einer Dosierung von 2,5 und mit einem Druck von 1-3Bar innerhalb von 30 Minuten freigelegt.

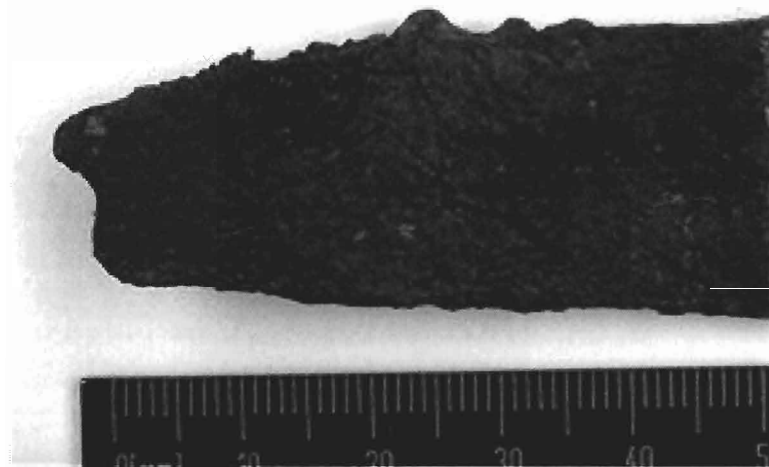


Abb 28: Objekt 3, gesandstrahlte Fläche

1064nm: Die Fläche wurde mit einer Energiedichte von $2,6\text{J}/\text{cm}^2$ bestrahlt und war nach 16 Minuten freigelegt. Es sind ganz wenige kleine Schmelzbereiche unter dem Mikroskop sichtbar. Als problematisch erwies sich dabei der Strahldurchmesser von 6mm, da bei einem Korrosionshügel die sehr dünne umliegende Korrosion auch abgetragen wurde und der Eisenkern sichtbar wurde. Die Ebene wirkt flächiger als die gesandstrahlte Fläche.



Abb 29: Objekt 9, 1064nm

532nm: Da zu diesem Zeitpunkt das Linsensystem beschädigt war, konnte nur mit einer höchstmöglichen Energiedichte von $3,3\text{J}/\text{cm}^2$ bestrahlt werden. Die Fläche war nach 20 Minuten freigelegt. Mehrere Schmelzbereiche sind unter dem Mikroskop sichtbar, jedoch weniger als wenn ohne Ethanol gearbeitet würde. Es ist jedoch schwer immer nur befeuchtete Fläche zu bestrahlen, da das Ethanol sehr schnell verdampft oder entzündet. Da die Ausgangsfläche schon viele Dellen, von aktiver Korrosion her stammend, enthielt, kann man sie nicht wirklich mit der sandgestrahlten Fläche vergleichen. Im Vergleich zu 532nm

erscheint die Fläche mit 1064nm bestrahlt einheitlicher von der Farbe und Textur her. Die Fläche von 532nm ist ein wenig fleckig, wahrscheinlich weil sich das Ethanol mehrmals entzündete.



Abb 30: Objekt 3, 532nm

1064nm wird bei diesem Objekt optisch als die beste Wellenlänge zur Freilegung bewertet. Es scheint, dass die verschiedenen Wellenlängen differente Ergebnisse liefern, die auch objektabhängig sind. Der Vorzug bei 1064nm ist auch, dass fast keine Schmelzpunkte oder Bereiche auftreten.

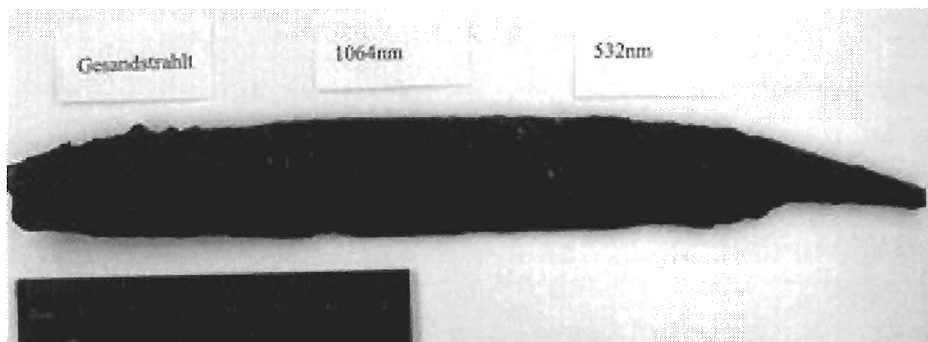


Abb 31: Objekt 3, von links nach rechts, gesandstrahlt, 1064nm, 532nm

Bei Objekt 9 mit einer 2mm dicken Korrosionskruste wurde nur eine Seite mit 1064nm bestrahlt und mit der gesandstrahlten Fläche auf der anderen Seite verglichen.

Gesandstrahlte Fläche: Die Fläche wurde mit Korund (53-88µm) mit einer Strahldüse von 0,8mm bei einer Dosierung von 2,5 und mit einem Druck von 1-3Bar innerhalb von 50 Minuten freigelegt.



Abb 32: Objekt 9, gesandstrahlte Fläche



Abb 33: Objekt 9, gesandstrahlte Fläche, Detail

1064nm: Die Fläche wurde mit 2Hz bei einer Energiedichte von $2,6\text{J}/\text{cm}^2$ bestrahlt. Ethanol wurde 1x pro Minute aufgetragen oder auch öfters. Die Fläche war in 16 Minuten freigelegt und unter dem Mikroskop sind keine Schmelzflächen sichtbar. Da es an einer Stelle einen Hohlraum unter der Originaloberfläche gab und das Ethanol durch Ritzen dort eingedrungen war, platzte während der Bestrahlung die ganze Fläche über diesem Hohlraum ab. Sonst erscheint es als sei die Fläche detailgetreu aufgedeckt worden. Eine präzise Freilegung scheint mit dem Laser bei dieser Wellenlänge durchführbar zu sein.

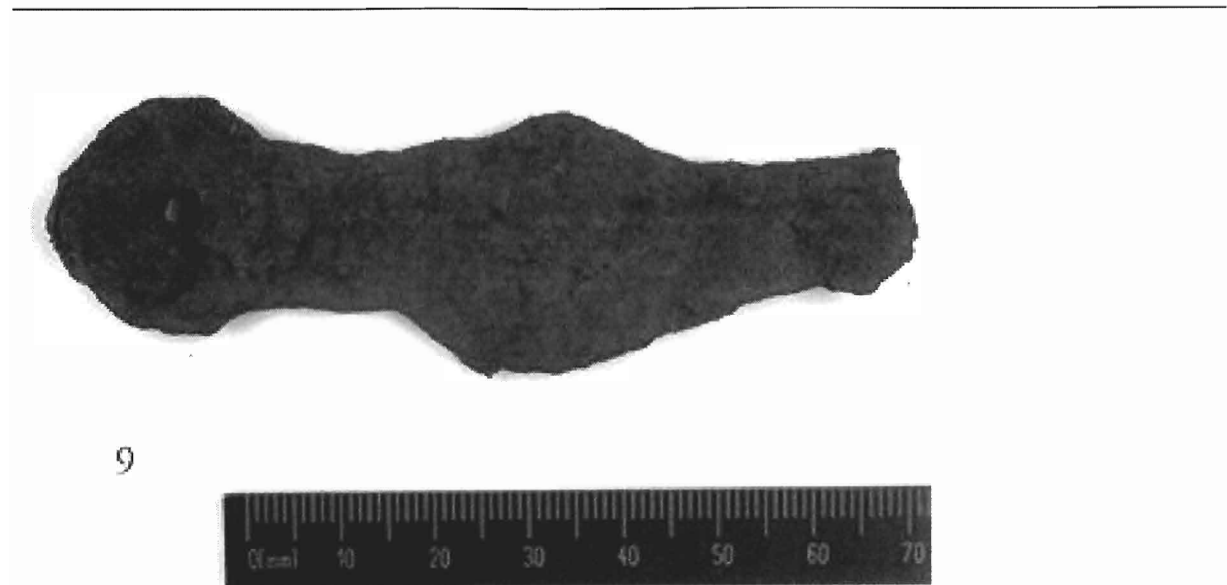


Abb 34: Objekt 9, 1064nm, nach 16 Minuten



Abb 35: Objekt 9, 1064nm, nach 16 Minuten, Detail

Bei Objekt 10, einem Teilstück einer Fibel, mit einer 2mm dicken Korrosion wurde zuerst eine kleine Fläche gesandstrahlt, um zu sehen, ob sich darunter wirklich eine Verzierung befand, da keine Röntgenbilder vorhanden waren. Dabei kam auf dem Fibelrücken ein Teil eines Steges zum Vorschein.

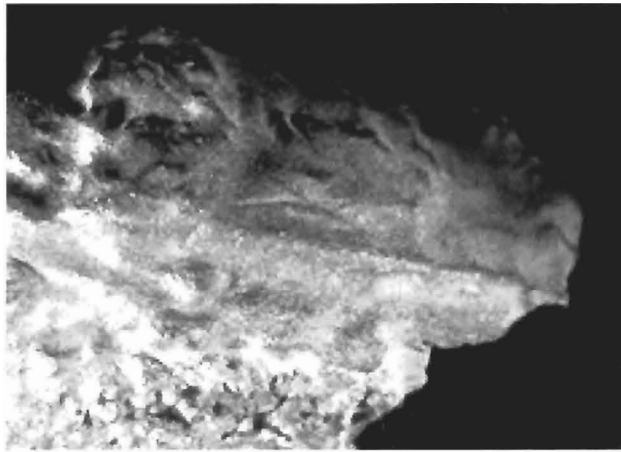


Abb 36: Objekt 10, Teil eines Steges, 8 fach vergrößert

Danach wurde mit **1064nm**, 2Hz und einer Energiedichte von $2,2\text{J}/\text{cm}^2$ mit einer dauernden Befeuchtung mit Ethanol die Oberfläche bestrahlt. Das fragile Fibelteil wurde 1 Stunde lang bestrahlt. Dadurch kamen zwei weitere Rillen zum Vorschein, es handelt sich hier offensichtlich um eine Fibel mit einem Mittelsteg.

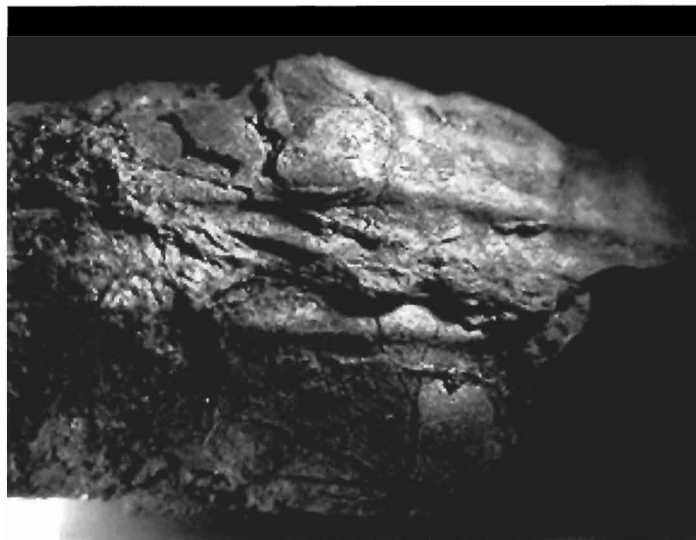


Abb 37: Objekt 10, Verzierung des Fibelrückens, 8fach vergrößert

Da grössere Risse vorhanden waren, platzten durch das Eindringen des Ethanols zwei Teile bis zum Eisenkern ab, die danach jeweils wieder angeklebt wurden. An einigen Stellen sind kleine Kraterpunkte in der Oberfläche sichtbar, die wahrscheinlich noch von den Quarzkörnern stammen, die ihre Abdrücke in der Oberfläche hinterlassen haben.



Abb 38: Objekt 10, Kraterpunkte auf der Oberfläche, 10 fach vergrößert

Dies kann kaum von der Bestrahlung herrühren, da bei Stellen, die diese Kraterpunkte nicht enthielten, die danach länger bestrahlt wurden, keine Veränderung stattfand. Obwohl einige Stellen auch länger bestrahlt wurden, wurde die Korrosion, welche die Originaloberfläche darstellt, bei diesem Objekt nicht weiter abgetragen. Es entstand eine Art self-limiting Prozess bei diesem Objekt, der bei der Originaloberfläche stoppte.

Da immer noch ein wenig Korrosion auf ein paar Stellen der Oberfläche lag, wurde der Strahldurchmesser mittels einer Lochblende auf 1,5mm Durchmesser reduziert, um die Korrosion präziser entfernen zu können. Die Energiedichte wurde beibehalten, es konnte jedoch kein grosser Abtrag mehr erreicht werden.

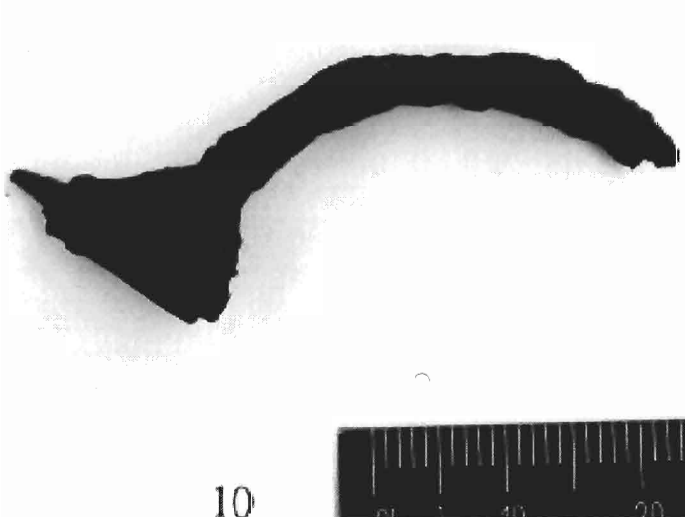


Abb 39: Objekt 10, nach der Bestrahlung mit 1064nm

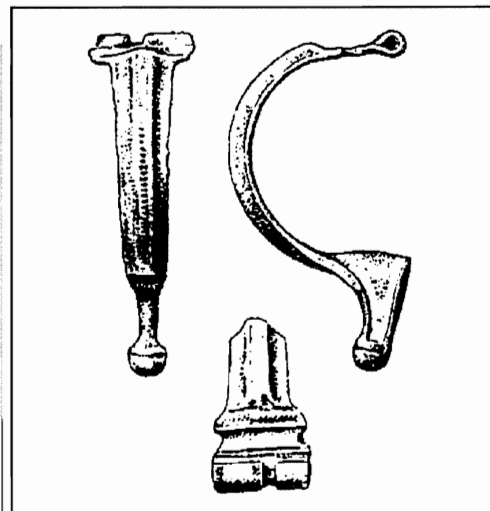


Abb 40: Ähnlicher Fibeltyp wie Objekt 10

Die Oberfläche, betrachtet unter dem Mikroskop, wurde sehr schonend freigelegt, da jegliche Oberflächeninformation erkennbar ist. Die Lamellenstruktur und Verwerfungen der Oberfläche werden dadurch auch sehr detailliert sichtbar. Eine präzise Freilegung erscheint mit dem Laser bei dieser Energiedichte durchführbar zu sein. Oberflächendetails können aufgedeckt werden, möglicherweise sogar materialschonender und weniger abgerundet als bei einer Bearbeitung mit einem Sandstrahlmittel.

8. Limitation der Anwendungen und Konsequenzen für die Praxis

Die prinzipielle Möglichkeit des Einsatzes von Laserstrahlung zur Reinigung von archäologischen Eisenobjekten ist vorhanden. Der grosse Strahldurchmesser machte einen selektiven Abtrag der Korrosionsschicht jedoch unmöglich. Durch den Laserstrahl hervorgerufene Verdunkelung der Oberfläche erschwert eine Unterscheidung zwischen Originaloberfläche⁹³ und durch den Laser veränderte Korrosionsprodukte, da die Farbkontraste dadurch aufgehoben werden. Die optische Kontrolle wird dadurch vermindert.

Der Laser kann nicht als alleiniges Reinigungswerkzeug eingesetzt werden, sondern nur in Kombination mit einem Sandstrahlgerät oder anderen Hilfsmitteln. Es lohnt sich aus Zeit und Kostengründen nicht, dickere Korrosionsschichten als 2mm mit dem Laser bei diesen Energiedichten und Wellenlängen abzutragen. Die Wellenlänge 266 und 355nm sind bei diesen Energiedichten, die dieses Lasersystem liefert, uninteressant, die Energiedichten sind zu niedrig, um in einem sinnvollen Zeitrahmen die dünne Korrosionskruste zu entfernen. 1064nm und 532nm können miteinander verglichen werden, da sie gleich hohe Energiedichten liefern. Sie sind beide bei diesem Lasersystem einsetzbar für die Reinigung von archäologischen Eisenobjekten.

Sehr fragile Objekte mit vielen Rissen und Hohlräumen sollten nicht mit Ethanol und dem Laser behandelt werden, da das Ethanol in die Risse penetriert und durch die Schockwelle ganze Teile abplatzen könnten. Das Ethanol wird teilweise auch durch die Bestrahlung so erhitzt, dass die Zündtemperatur von 425°C⁹⁴ überschritten wird. Deshalb sollte immer sehr wenig aufgetragen werden.

Weiterhin von Nachteil sind die hohen Anschaffungskosten und das Fehlen der optischen Kontrolle, da mit dem Laser (im aktuellen Stadium) nicht unter einem Mikroskop gearbeitet werden kann, und man eine begrenzte Sicht durch die Schutzbrille hat.

⁹³ Die Originaloberfläche besteht mehrheitlich aus schwarzem Magnetit.

⁹⁴ <http://www.a-m.de/deutsch/lexikon/ethanol.htm>

Kostenvergleich von Laser und Sandstrahlgerät :

	Laser	Sandstrahlgerät
Gerät:	CHF. 100'000 bis 250'000.-	CHF. 6790 bis 8630.- (Strahlgerät mit Kammer und Entstaubungsgerät) ⁹⁵
Kosten pro Stunde:	CHF. 4.-	CHF. 3 - 5.-

Dies beinhaltet beim Laser den Stromverbrauch und Verschleiss der Blitzlampen und beim Sandstrahlgerät den Verbrauch der Strahlmittel pro Stunde (wobei dies sehr vom Objekt, Strahldruck und Mittel und Düse abhängt) inklusive Stromverbrauch und Verschleiss des Gerätes (Düsen, Wartung etc.). Bei dem benutzten Lasersystem wird das Kühlwasser in einem geschlossenen System benutzt und die Blitzlampen sollten jeweils ca. 1000 Stunden hinhalten.

Im Vergleich fällt die Laseranwendung jedoch sehr positiv aus, wenn sie für im Freien stehende Objekte (aus Metall und Stein) und nicht demontierbares Kulturgut für die Reinigung eingesetzt wird.

⁹⁵ Entnommen von der Preisliste von Wülsag, 4800 Zofingen

9. Ausblick

Weitere Versuche mit anderem Linsensystem, welches einen kleineren Strahl mit mindestens 1mm Durchmesser liefert, müssen durchgeführt werden.

Es wurden noch weitere Tests mit einem Erbium-YAG Laser (2964nm) durchgeführt, welcher durch weitere Fokussierung einen Strahldurchmesser bis zu 2mm erreichen konnte. Da dieser Laser jedoch nur 2 Pulse pro Minute lieferte und Pulsdauern von 500 – 1000 μ s, ist er für solche Zwecke ungeeignet. Schon bei einem Puls zeigten sich grössere Schmelzpunkte. Je länger der Puls andauert, desto grösser ist auch die Gefahr, dass auf der Oberfläche Schmelzpunkte entstehen.

Interessant wäre es auch, wenn man mit einem anderen Lasersystem diese vier Wellenlängen bei gleichen Energiedichten vergleichen könnte. Sonst kann nicht entschieden werden, in welchem Wellenlängenbereich der Abtrag und die Aufdeckung der Originaloberfläche am positivsten ausfällt. Man könnte die Korrosion auch mit anderen Lasern, wie CO₂ - oder Excimerlasern, versuchen abzutragen, jedoch sind diese Laser nicht dafür geeignet, von Restauratoren gehandhabt zu werden.

Die Farbveränderungen der Originaloberfläche sind tolerierbar, jedoch sind die Schmelzpunkte und Flächen, die mit dem Auge nicht erkennbar sind, zu diskutieren. Bezüglich der Ursachen der Farbveränderungen sowie der chemischen Reaktionsabläufe besteht noch erheblichen Klärungsbedarf.

Da bei Objekt 10 ein self-limiting Prozess beobachtet wurde, bei Objekt 3 und 6 jedoch nicht, sollte auch dieser Vorgang genauer betrachtet werden und die Ursachen dafür gefunden werden.

Da nicht immer ein self-limiting Prozess zwischen dem Abtrag der Originaloberfläche und der Korrosionsschicht stattfinden wird, sollte noch untersucht werden, ob eine Prozessüberwachung (z.B. durch Schallübermessung oder Photodiode) dem Restaurator eine Hilfe bei der kontrollierten Freilegung sein kann. Es müsste ermittelt werden, ob ein Mikroskop für die Freilegungsarbeit eingesetzt werden könnte oder wenigstens ein Vergrösserungsglas.

Die Risse könnten eventuell mit Paraloid B72 (reversibel) aufgefüllt werden, um danach die Oberfläche mit dem Laser und Ethanol zu behandeln, damit das Ethanol nicht so tief eindringen kann.

Da durch die REM-Bilder erkennbar wurde, dass die oberste Schicht teilweise angeschmolzen wird, also einen amorphen glasartigen Überzug bildet, müsste untersucht werden, ob bei Objekten mit einem Eisenkern bei der Entsalzung nach der Freilegung die Poren noch offen genug sind, um die Chloride auswaschen zu können. Falls die Chloride nicht durch diese Schicht hindurchdiffundieren können, kann das Objekt auch bis zu einer 2mm dicken Korrosionsschicht gesandstrahlt werden, dann entsalzt werden und nachher mit dem Laser die restliche Korrosion entfernt werden. Viele Museen entsalzen die Objekte auch vor der Freilegung.

Weiter müsste untersucht werden, ob durch die eher rauhe Oberfläche ein grösserer Angriff gegen Luftfeuchtigkeit geboten werden könnte als bei gesandstrahlten Objekten, oder ob sie eventuell die Korrosion stoppt.

Da sich Ethanol sehr schnell entzündet, könnte eventuell auch mit deionisiertem Wasser die Oberfläche befeuchtet werden und dann das Objekt nach der Bestrahlung in ein Ethanolbad gelegt werden, um Wasserrückstände auszuwaschen, obwohl der Laser jeweils fast die ganze Flüssigkeit verdampft. Dies würde ein Entflammen verhindern.

Man muss auch testen, wie sich der Laser bei Nielloeinlagen, Silbertauschierungen, organischen Auflagerungen etc. verhält.

Jene Flächen, die mit dem Laser gereinigt wurden, sollten noch mit anderen Sandstrahlmitteln verglichen werden, wie z.B. Glasperlen, Glasbruch oder Weichstrahlmitteln (wie gebrochene Aprikosen- und Pfirsichkerne), da für diese Diplomarbeit nur Normalkorund (53-88µm) zur Verfügung stand.

Die interdisziplinäre Zusammenarbeit mit Lasertechnikern und Restauratoren hat sich während dieser Arbeit als zwingend notwendig erwiesen und ist für zukünftige Untersuchungen zur Laserreinigung zu empfehlen.

10. Schlussfolgerung

Die in dieser Diplomarbeit untersuchten Aspekte der Reinigung von Oberflächen mittels Laserstrahlung weist auf neue Wege in der Restaurierung von archäologischen Eisenobjekten hin. Die durchgeführten Tests und Untersuchungen geben einen ersten Einblick in den komplexen Reinigungsvorgang mit Laserstrahlung, die Untersuchung aller Details war im vorgegebenen Rahmen jedoch nicht möglich. Zu diesem Zeitpunkt kann noch nicht festgestellt werden, ob die Lasermethode bezüglich den Ansprüchen der Restauratoren genügt und ob sie tatsächlich eine Alternative zu konventionellen Methoden darstellt⁹⁶. Die Untersuchungen dazu werden jedoch fortgeführt.

Es hat sich gezeigt, dass sich die Originaloberfläche schonender freilegen lässt als mit dem Sandstrahlmittel Korund (53-88µm). Der Laserstrahl kann Oberflächendetails aufdecken und dies möglicherweise materialschonender als man dies mit einem Sandstrahlgerät vollbringen könnte. Die Strukturen erscheinen weniger abgerundet als bei den mit diesem Sandstrahlmittel aufgedeckten Flächen. Auch wurden bei gleicher Korrosionsdicke die Flächen mit den Wellenlängen 532nm und 1064nm schneller freigelegt als mit dem Sandstrahlgerät bei der jeweiligen Einstellung.

Im Vergleich der vier Wellenlängen schnitt 1064nm am besten ab. Diese Wellenlänge wurde auch bei anderen Kulturobjekten meistens für die Reinigung mit dem Laser eingesetzt.

Indem die Oberfläche vor der Bestrahlung befeuchtet wird, kann mehr Korrosion entfernt werden und auch die in die Korrosion eingebetteten Quarzkörner und Kalzium/Silizium-Schichten können dadurch bei genügend hoher Energiedichte einfach entfernt werden.

Die methodisch bedingte Verdunkelung der Oberfläche erschwert jedoch die Unterscheidung zwischen Korrosionsprodukten und Originaloberfläche.

⁹⁶ siehe Kapitel 9

Fragen, die in Kapitel 6.2 gestellt wurden, können nach der Durchführung der Tests folgend beantwortet werden:

- *Wie entscheidend ist das Absorptionsvermögen der Schichten für den Abtragsprozess?*

Das Absorptionsvermögen ist sehr entscheidend für den Abtragsprozess. Je mehr Quarzkörner in der Korrosion enthalten sind, desto weniger Strahlung wird absorbiert. Da zwischen der Korrosion und der Originaloberfläche kein grosser Unterschied im Absorptionsverhalten bei den getesteten Wellenlängen vorliegt, kann theoretisch auch kein Abtragsstopp durch Absorptionsunterschied erreicht werden, wie er z.B. in der Steinreinigung (schwarze Kruste/heller Stein) bekannt ist.

- *Kann aufgrund des Absorptionsverhalten eine Aussage über die Ausbreitung und Tiefe der wärmebeeinflussten Zone gemacht werden?*

Nein, da bei allen drei gemessenen Wellenlängen der Prozentsatz der absorbierten Strahlung sehr nahe liegt, die Abtragsmengen jedoch verschieden ausfallen, kann darüber keine Aussage gemacht werden. Man nimmt jedoch theoretisch an, dass die Strahlen jeweils 1/10 ihrer Wellenlänge ins Material eindringen, welches jedoch nicht gleichzusetzen ist mit der Abtragstiefe des Pulses.

- *Kann durch die Hitzeeinwirkung der Laserstrahlung eine Gefügestrukturveränderung stattfinden?*

Eine innere Gefügestrukturveränderung kann durch diese Laserbestrahlung nicht stattfinden. Dafür sind die Pulslängen viel zu kurz. Jedoch können auf der Oberfläche Schmelzpunkte oder bei den Wellenlängen 532nm und 355nm auch Schmelzflächen auftreten. Diese befinden sich jedoch, was die Tiefe angeht, im Nanometerbereich.

- *Welchen Einfluss hat die Wellenlänge auf die Korrosionsschicht?*

Die Wellenlänge hat einen grossen Einfluss auf die Abtragsmenge der Korrosionsschicht. 532nm und 1064nm konnten miteinander verglichen werden, da sie bei diesem System die gleichen Energiedichten liefern. 1064nm kann dabei mehr Korrosion abtragen bei gleicher Energiedichte als 532nm. 355nm und 266nm lieferten bei diesem System viel tiefere Energiedichten, welches zu einem kleineren bis minimalen Abtrag führte.

Es wird angenommen, dass bei Befeuchten der Oberflächenschicht die eingebrachte Laserenergie durch das Verdampfen der Flüssigkeit verbraucht wird und ein grösserer Abtrag stattfindet.

• *Bedeutet das, dass die Verdampfung der Flüssigkeit einen kurzzeitigen Schutz vor thermischer Belastung und Veränderung der Korrosionsschicht bei der Bestrahlung bietet?*

Ja, es wurde beobachtet, dass durch dauernde Befeuchtung der Oberfläche weniger Schmelzflächen und Schmelzpunkte entstehen. Sie werden jedoch nicht vollständig verhindert. Die Oberfläche kann sich auch bei dauernder Befeuchtung verdunkeln, was auch im Zusammenhang mit der Zündtemperatur von Ethanol steht, welches durch Entflammen die Oberfläche verdunkeln kann.

Der Einsatz der Laserreinigung für archäologische Objekte ist noch relativ neu. Es gibt noch viele Fragen, die zu beantworten sind, bevor man daran denken kann, dieses Gerät für den alltäglichen Gebrauch in der Restaurierung und Konservierung von archäologischen Eisenobjekten einzusetzen. Die hohen Anschaffungskosten stellen für viele Laboratorien und Museen noch ein grosses Hindernis dar. Jedoch können die Vorzüge dieses Verfahrens in Zukunft vielleicht durch weitere Entwicklung der Apparate, speziell auf die Bedürfnisse der Restauratoren zugeschnitten, noch optimiert werden.

11. Literaturverzeichnis

11.1 Zitierte Bibliographie

Anders-von Ahlften, A. Altheide, H.-J.

Laser - das andere Licht, Schlüsseltechnologie der Zukunft. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1989

Asmus, J.F.

More Light for Art Conservation. In: IEEE Circuits and Device magazine, March 1986, S. 6-15

Bauer, W. P.

Grundzüge der Metallkorrosion. In: Metallrestaurierung; Beiträge zur Analyse, Konzeption und Technologie, Peter Heinrich (Hrsg.), Callwey/Restauro, 1994, S. 40-66

Bergmann, R. Sondermann, C.

Die Ausgrabung der Dorfwüstung und Zisterziensergrangie Rozedehusen in Warburg-Bonenburg. In: Fundort Nordrhein-Westfalen, Verlag Philipp von Zabern, 2000, S. 403-404

Boquillon, J.P.

Laser light transmission through optical fibres for laser cleaning applications. In: Lasers in the conservation of Artworks, Lacona 1, Restauratorenblätter, Sonderband, Verlag Mayer&Comp, Wien, 1997, S. 103-108

Conrad, W. Wust, H. Wiedemann, G.

Freilegung von Grünpatina mit dem Laserstrahl. In: Restauro, 6, Oktober 1998, S. 422-428

Cooper, M.I. Emmony, D.C. Larson, J.

Characterization of laser cleaning of limestone. In: Optics & Laser Technology, Vol 27, No 1, 1995, S. 69-73

Cooper M.

Laser Cleaning in Conservation; an Introduction. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998

Cottam, C.A. Emmony, D.C. Larson, J. Newman, S.

Laser cleaning of metals at infra-red wavelengths. In: Lacona 1, Lasers in the Conservation of Artworks, Sonderband Restauratorenblätter, Verlag Mayer &Comp. Wien, 1997, S. 95-98

Cronyn, J.M.

The Elements of Archaeological Conservation, Routledge, London and New York, 1990, S. 176-202

Dax, W. Gundelfinger, K.

Tabellenbuch für Metalltechnik, Verlag Handwerk und Technik, 1982, S. 38

Eichler, H.J. Eichler, J.

Laser: High-Tech mit Licht. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1995

Fendel, H.

Mechanische Bearbeitung von Korrosionsprodukten. In: Metallrestaurierung; Beiträge zur Analyse, Konzeption und Technologie, Peter Heinrich (Hrsg.), Callwey, Restauo, München, 1994, S. 106-125

Greiff, S. Bach, D.

Eisenkorrosion und Natriumsulfitentsalzung: Theorie und Praxis. In: Arbeitsblätter, Heft 2, Gruppe 1, 2000, S. 319-339

Hecht, J.

The Laser Guidebook. Optical and Electro-Optical Engineering Series, McGraw-Hill, Inc. New York, St. Louis, San Francisco, 1992

Heinrich, P.

Ein eiserner byzantinischer Ringkettenpanzer, Lasereinsatz bei archäologischen Kulturgut. In: Restauo, 6, Oktober, 1998, S. 383-387

Herold, K.

Konservierung von archäologischen Bodenfunden; Metall, Keramik, Glas. Österreichische Akademie der Wissenschaften Wien, 1990

Hildenhausen, J. Fekrsanati, F. Dickmann, K.

Prozesskontrolle mit LIBS. In: Reinigung von historischen Glasmalereien mit Lasertechnik, Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, 2000, S. 75-79

Klein, S.

Theoretische und experimentelle Aspekte der Reinigung von bewittertem Marmor mittels Laserstrahlung, Fachhochschule Münster, Fachbereich Physikalische Technik, Diplomarbeit, 1990

Kühlborn, J.-S.

Das Römerlager bei Anreppen. In: Germaniam Pacavi, Germanien habe ich befriedet, Landschaftsverband Westfalen-Lippe, Druckhaus Aschendorff, Münster, 1995, S. 130-143

Larson, J.

Eros: The Laser Cleaning of an Aluminium Sculpture. In: From Marble to Chocolate: Conservation of Modern Sculpture, edited by Jackie Heuman, Tate Gallery Conference, 18 – 20 September 1995, published by Archetype Publications, London, 1995, S.53-58

Lasersicherheit, Fraunhofer Institut Werkstoff- und Strahltechnik (CD)

Moesta, H.

Erze und Metalle - ihre Kulturgeschichte im Experiment. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1983

Müller, A.

Laser: Eine Einführung. In: Anwendungen des Lasers, Spektrum der Wissenschaft, Heidelberg, 1988, S. 9-21

Müsch, E.

Ein thermisches Verfahren zur gesteuerten Reduktion von Korrosionsprodukten an archäologischen Eisenobjekten. In: AFWL Ausgrabungen und Funde in Westfalen-Lippe (Münster), 9/A, 1997, S. 129-150

Pini, R. Siano, S. Salimbeni, R. Pasquinucci, M. Miccio, M.

Tests of laser cleaning on archeological metal artefacts. In: Lacona III, Lasers in the Conservation of Artworks, Journal of Cultural Heritage, Elsevier, Paris, 2000, S. 129-237

Rieder, J.

Kunstwerke chemisch betrachtet: Materialien, Analysen, Altersbestimmung, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1981, S. 44 - 47

Scharff, W. Arnold, C. Gerwin, W. Huesmann, I. Menzel, K. Pötzsch, A. Tolksdorf-Lienemann, E. und Tröller-Reimer, A.

Schutz archäologischer Funde aus Metall vor immissionsbedingter Schädigung. Landesdenkmalamt Baden-Württemberg, Materialhefte zur Archäologie in Baden-Württemberg, Konrad Theiss Verlag, Stuttgart, 2000

Schumann, H.

Metallographie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1967, S. 108-117

Scott, D.A.

Metallography and Microstructure of ancient and historic Metals. The Getty Conservation Institute in association with Archetype Books, 1991

Selwyn, L.S. Sirois, P.J. Argyropoulos, V.

The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akaganéite. In: Studies in Conservation, 44, 1999, S. 217-232

Stambolov, T. Bleck, R.-D. Eichelmann, N.

Korrosion und Konservierung von Kunst- und Kulturgut aus Metall I. Restaurierung und Museumstechnik, Weimar, 1987

Thiele, M.

Laserreinigung von gefassten Steinoberflächen, Untersuchungen zu Möglichkeiten und Grenzen der Lasertechnik unter Berücksichtigung materialspezifischer Eigenschaften. Fachhochschule Potsdam, Fachbereich Architektur und Städtebau, Studiengang Restaurierung, Diplomarbeit, 2000

VDI-Technologiezentrum

Laser in der Materialbearbeitung – Band II, Materialbearbeitung mit Excimerlasern, Physikalische Technologien, VDI-Herstellung und Druck, 1998

Watkins, K.G.

A Review of Materials Interaction During Laser Cleaning in Art Restoration. In: Lacona 1, Lasers in the Conservation of Artworks, Sonderband Restauratorenblätter, Verlag Mayer&Comp., Wien, 1997, S. 7-15

Weber, H.

Laser; Eine revolutionäre Erfindung und ihre Anwendungen. Verlag C.H.Beck, München, 1998

Zafiropulos, V. Fotakis, C.

Lasers in the conservation of painted artworks. In : Laser Cleaning in Conservation ; an introduction, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998, S. 79-89

11.2 Weiterführende Bibliographie

11.2.1 Literatur zu Eisen

Aoki, S.

Conservation of excavated iron objects in Japan. In: Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts, Jubilee Conservation Conference, University of London, Institute of Archaeology, Summer Schools Press, 1987, S. 93-96

Meyer-Roudet, H.

A la recherche du métal perdu; Les nouvelles technologies dans la restauration des métaux archéologiques, Musée Archéologique du Val d'Oise, Editions Errance, 1999

Mourey, W.

La protection des grosses pieces metalliques par creation d'un couple galvanique, avenir ou utopie. In: 9th Triennial Meeting Dresden, German Democratic Republic, 26-31 August 1990, Preprints Volume II, ICOM Committee for Conservation, 1990, S. 745-747

North, N.A.

Conservation of metals. In: Conservation of Marine Archaeological Objects, Colin Pearson ed., Butterworths, chapter 10, 1987, S. 212-232

North, N.A. MacLeod, I.D.

Corrosion of metals. In: Conservation of Marine Archaeological Objects, Colin Pearson ed., Butterworths, chapter 4, 1987, S. 76-80

Northover, J.P.

The complete examination of archaeological metalwork. In: The archaeologist and the laboratory, Research Report 58, Council for British Archaeology, edited by Patricia Phillips, 1985, S. 56-59

Rinuy, A. Schweizer, F.

Entsalzung von Eisenfunden mit alkalischer Sulfidlösung. In: Arbeitsblätter, Heft 1, Gruppe 1, Eisen, 1982, S. 160-174

Scharff, W. Blumer, R.-D.

Wie kann man Eisenobjekte besser vor dem Zerfall schützen? In: Restauro, 5, 1994, S. 333-337

Scott, B.

The retrieval of technological information from corrosion products on early wrought iron artefacts. In: Evidence preserved in Corrosion products: new Fields in Artifact Studies. Occasional Papers Number 8, The United Kingdom Institute for conservation, 1989, S. 8-14

Turgoose, S.

Corrosion and structure: modelling the preservation mechanisms. In: Evidence preserved in Corrosion products: new Fields in Artifact Studies. Occasional Papers Number 8, The United Kingdom Institute for conservation, 1989, S. 30-33

Turgoose, S.

Post-excavation changes in iron antiquities. In: Studies in Conservation, 27, 1982, S. 97-101

Watkinson, D.

Degree of mineralization: its significance for the stability and treatment of excavated ironwork. In: Studies in Conservation, 28, 1983, S. 85-90

11.2.2 Literatur zur Lasertechnik

Asmus, J.F. Guattari, G. Lazzarini, L. Musumeci, G. Wuerker, R.F.

Holography in the conservation of statuary. In: Studies in Conservation, 18, 1973, S. 49-63

Chryssolouris, G.

Laser Machining: Theory and Practice. Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, London, 1991

Dändliker, R.

Les lasers, principe et fonctionnement. Presses polytechniques romandes, Lausanne, 1982

Dändliker, R.

Laser-Kurzlehrgang. AT Verlag Aarau, Stuttgart, 1981

Döhle, J.-A.

Laser-eine erste Einführung in Technik und Anwendung. In: Laser: Technologie und Anwendung, Jahrbuch 2.Ausgabe, Vulkan Verlag Essen, 1990

Gobernado-Mitre, I. Medina, J. Calvo, B. Prieto, A.C. Leal, L.A. Pörez, B. Marcos, F. de Frutos, A.M.

Laser cleaning in art restoration. In: Applied Surface Science, 1996, S. 474-478

Hildenhausen, J. Olainck, C. Dickmann, K.

Anlagekonzept und Aufbau der experimentellen Laseranlage. In: Reinigung von historischen Glasmalereien mit Lasertechnik, Fraunhofer IRB Verlag, 2000, S. 21-34

Jesse, K.

Laser; Grundlagen und moderne Trends. VDE Verlag GMBH, Berlin, Offenbach, 1999

Karamanolis, S.

Das ABC der Lasertechnik. Elektra Verlags-GmbH, München, 1990

Karamanolis, S.

Praxis der Lasertechnik, Band 1: Grundlagen, Lasertypen, Zubehör. Elektra Verlags-GmbH, München, 1990

11.2.3 Literatur zur Laserreinigung von Oberflächen

Bauer-Bornemann, U. Sobott, R.

Laserreinigung umweltgeschädigter Natursteindenkmäler. In: Restauro, 1, Januar-Februar 2000, S. 48-56

Bertholon, R.

Laser: la résurrection de la pierre. Actualités des recherches au LRMH. In : Conservation Restauration des biens culturels, revue éditée par l'araafu, décembre 1991, N°3, Paris 1990

Dickmann, K. Hildenhagen, J. Fekrsanati, F. Römich, H. Troll, C. and Drewello, U.

Application of UV-Lasers in Historical Glass Cleaning. In: Optics and Lasers in Biomedicine and Culture, Contributions to the Fifth International Conference on optics Within Life Sciences OWLS V, Crete, 13-16 October 1998, S. 89-94

Dickmann, K. Fekrsanati, F. Klein, S. Römich, H. Troll, C. Drewello, U.

Reinigung von Kunstwerken mit Excimerlasern; Erfolgreicher Einsatz bei mittelalterlichen Bleiverglasungen. In: Laser Magazin, 2 1999, S. 9-13

Fotakis C., Zafiropulos V., Anglos D., Georgiou S., Maravelaki n., Fostiridou A., Doulgeridis M.,

Lasers in Art Conservation. In: The Interface between Science and Conservation, British Museum, Occasional Paper, Number 116, London 1997, S. 83-87

Friberg, T.R. Zafiropulos, V. Petrakis, Y. and Fotakis, C.

Removal of fungi and stains from paper substrates using laser cleaning strategies. . In: Lacona 1, Lasers in the Conservation of Artworks, Sonderband Restauratorenblätter, Verlag Mayer &Comp. Wien, 1997, S. 79-82

Goretzki, L.

Laserreinigung in der Denkmalpflege; Untersuchungen zum Abtrag von Krusten und Filmen von mineralischen Oberflächen. Fraunhofer, IRB Verlag, Stuttgart, 1998

Hartmann, B. Wiedemann, G.

Aufsatzsekretär mit Muscheldekoration aus dem Stadtmuseum Köln; die Reinigung von Mollusken mittels Impulslaser. In: Restauro, 6, Oktober, 1998, S. 388-393

Karoutis, A.D. Helidonis, E.S.

A new method of cleaning ancient skulls by means of ARF Excimer laser. In: Lacona 1, Lasers in the Conservation of Artworks, Sonderband Restauratorenblätter, Verlag Mayer & Comp. Wien, 1997, S. 99-102

Kautek, W. Pentzien, S. Krüger, J. König, E.

Laser cleaning of ancient parchments. In: Lacona 1, Lasers in the Conservation of Artworks, Sonderband Restauratorenblätter, Verlag Mayer & Comp. Wien, 1997, S. 69-78

Klein, S. Stratoudaki, T. Marakis, Y. Zafiropulos, V. Dickmann, K.

Comparative study of different wavelengths from IR to UV applied to clean sandstone. In: Applied Surface Science, 157, 2000, S. 1-6

Klein, S. Zafiropulos, V. Stratoudaki, T. Hildenhagen, J. Dickmann, K. Lehmkuhl, T.

Experimental Studies on Black Encrusted Sandstone cleaning by Various UV Wavelengths. In: Optics and Lasers in Biomedicine and Culture, Contributions to the Fifth International Conference on Optics Within Life Sciences OWLS V, Crete, 13-16 October, 1998, S. 159-162

Klein, S. Stratoudaki, T. Zafiropulos, V. Hildenhagen, J. Dickmann, K. Lehmkuhl, T.

Laser-induced breakdown spectroscopy for on-line control of laser cleaning of sandstone and stained glass. In: Applied Physics A, Materials Science & Processing, Springer-Verlag 1999, S. 441-444

Krarup T., Nimmrichter J.,

Laserstrahlen auf polychromen Steinoberflächen. In: Restauro, 6, Oktober 1998, S. 404-409

Leissner, J. Drewello R., Weissmann R.,

Glasmalereien mit dem Excimerlaser behandeln? In: Restauro, 5, September 1998, S. 324-329

Leung, W.P. Tam, A.C.

Noncontact monitoring of laser ablation using a miniature piezoelectric probe to detect photoacoustic pulses in air. In: Applied Physics Letter, 60 (1), 6 January 1992, American Institute of Physics, 1992, S. 23-25

Lu, Y.F. Song, W.D. Zhang, Y. Low, T.S.

Theoretical model and experimental study for dry and steam laser cleaning. In: Laserprocessing of materials and Industrial ApplicationsII, Proceedings of the SPIE-the International Society for Optical Engineering, Band 3550, 16-19Sept. 1998, Beijing, China, 1998, S. 7-18

Maravelaki p.V., Zafiropulos V., Kylikoglou V., Kalaitzaki M., Fotakis C.,

Diagnostic Techniques for Laser cleaning of marble. In: International Congress on deterioration and conservation of stone, Berlin , Germany 30.9. – 4.10. 1996, S. 1395-1401

Olaineck, C. Dickmann, K. Bachmann, F.

Restoring of cultural values from glass with excimer laser. In: Lacona 1, Lasers in the Conservation of Artworks, Sonderband Restauratorenblätter, Verlag Mayer & Comp. Wien, 1997, S. 89-94

Orial G.,
Nettoyage des pierres des monuments français par laser ; Mise au point de la méthode et contrôle de l'innocuité. In : Conservation et restauration des biens culturels, Actes du Congrès LCP, 24-29 September, Département des Matériaux, école polytechnique, fédérale de Lausanne, Montreux 1995, S. 469-479

Pacaud G.,
Le nettoyage au laser; d'un jaunissement observable sur des plumes blanches ayant subi un traitement par laser yag de désincrustation. In : La lettre de l'OCIM, n°67, 2000, S. 21-23

Reichert U.,
Reinigungsversuche an Textilien mittels Lasertechnik. In: Restauro, 6, Oktober 1998, S. 416-420

Rudolph P., Pentzien S., Krüger J., Kautek W., König E.,
Laserreinigung von Pergament und Papier. In: Restauro, 6, Oktober 1998, S. 396-402

Salimbeni, R. Pini, R. Siano, S. Vannini, M. Corallini, A.
Excimer laser cleaning of stained glass samples. In: Lacona 1, Lasers in the Conservation of Artworks, Sonderband Restauratorenblätter, Verlag Mayer &Comp. Wien, 1997, S. 83-88

Shekede, L.
Lasers: a preliminary study of their potential for the cleaning and uncovering of wall paintings. In: Lacona 1, Lasers in the Conservation of Artworks, Sonderband Restauratorenblätter, Verlag Mayer &Comp. Wien, 1997, S. 51-56

Shekede, L.
Laser für die Reinigung und Freilegung von Wandmalereien; Möglichkeiten und Gefahren. In: Restauro, 3, Mai, 1997, S. 172-177

Troll, C. Römich, H. Dickmann, K. Hidenhagen, J.
Cleaning of corrosion crusts on stained glass windows with excimer lasers. In: ICOM Committee for Conservation, 1999, S 816-820

Turovets, I. Maggen, M. Lewis, A.
Cleaning of daguerreotypes with an excimer laser. In: Studies in Conservation, 43, 1998, S. 89-100

Vergès-Belmin, V.
Nettoyage des pierres des monuments français par laser avec d'autres méthodes, microsablage et compresse chimique. In : Conservation et restauration des biens culturels, Actes du Congrès LCP, 24-29 September, Département des Matériaux, école polytechnique, fédérale de Lausanne, Montreux 1995, S. 481-490

Weeks, C.
The «Portail de la mere dieu» of amiens cathedral: its polychromy and conservation. In: Studies in Conservation, 43, 1998, S. 101-108

12. Anhang

12.1 Beschreibung des Lasersystems (vom Englischen übersetzt von Lutz Ecknigk)

Für die Reinigung genutzt wurde ein Lasersystem des französischen Herstellers THOMSON-CSF LASER mit der Typenbezeichnung SAGA 220/ 10.

Der SAGA 220 / 10 ist ein gütegeschalteter, im Pulsbetrieb arbeitender Nd:YAG Laser mit der Möglichkeit, Strahlung der doppelten, dreifachen und vierfachen Lichtfrequenz zu erzeugen.

Optischer Arm mit Handbearbeitungsgerät

Da es nicht für alle in diesem Lasersystem genutzten Wellenlängen Lichtleiterkabel gibt, die die entsprechenden Leistungsdichten verlustarm übertragen können, wurde die Strahlungsübertragung mit Hilfe eines optischen Arms gewählt.

Der Arm besteht aus zwei Teilen von 0,8m und 0,7m Länge, die mit einem Gelenk miteinander verbunden sind. An der Einkoppeleinheit ist der Arm über zwei Gelenke angebracht. Die beiden Teile des optischen Armes haben je ein Drehgelenk. Der Arm endet in einem Handbearbeitungsgerät, das durch zwei weitere Gelenke verbunden ist. Dadurch kann dieses Gerät in allen Raumrichtungen bewegt werden und der Arm kann auf die Gesamtlänge von 1,5 m gestreckt werden.

Hinter jedem Gelenk wird die Laserstrahlung durch einen Spiegel um 90° umgelenkt.

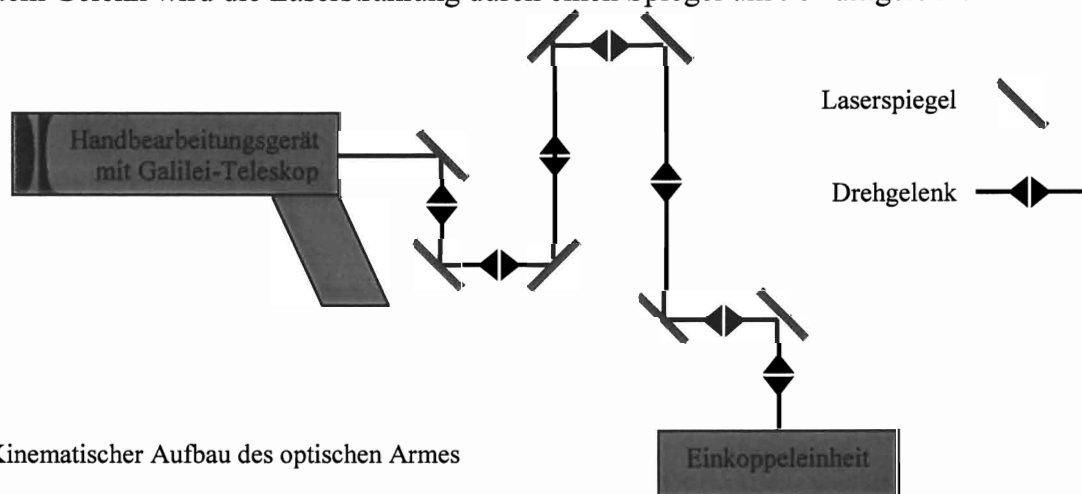


Abb. 41: Kinematischer Aufbau des optischen Armes

Insgesamt hat der optische Arm somit sieben Gelenke und sieben Umlenkspiegel. Bei einem Wechsel der Wellenlänge des Lasers müssen die sieben Spiegel gewechselt werden.

Im Handbearbeitungsgerät befindet sich ein Galilei Teleskop, welcher die Laserstrahlung entsprechend der gewünschten Energiedichte beeinflusst.

Sie wird also durch das Teleskop nicht fokussiert sondern nur im Durchmesser verändert. Dadurch kann bei der Arbeit mit dem Laser der Abstand zwischen Handbearbeitungsgerät und Werkstück in gewissen Grenzen (mindestens $\pm 10\text{cm}$) verändert werden, ohne dass es Einfluss auf den wirksamen Strahldurchmesser auf der Werkstückoberfläche hat.

Der erreichbare Strahldurchmesser beträgt bei 1064nm 6,5 mm bis 12 mm. Die Linsen des Teleskopes müssen ebenfalls bei Änderung der Wellenlänge getauscht werden.

Laser

Hersteller: THOMSON-CSF LASER
Modell: SAGA 220/ 10

Allgemeines

Als aktives Medium wird Nd:YAG genutzt, gepumpt wird mit Blitzlampen. Der Laser arbeitet ausschließlich im Pulsbetrieb, die Pulserzeugung erfolgt mit einem Elektrooptischen Modulator (EOM). Die Pulsfolgefrequenz beträgt 1 bis 10 Hertz, Einzelpulsbetrieb ist möglich. Die Pulsdauer beträgt 6 bis 8 ns.

Die mittlere Laserleistung bei 1064 nm beträgt 15 Watt, die aufgenommene elektrische Leistung ca. 6 kW. Damit beträgt der Gesamtwirkungsgrad des Lasers etwa 0,25 %.

Der Laser arbeitet mit einem instabilen Resonator im Monomodenbetrieb.

Zur Leistungserhöhung wird die Strahlung resonatorextern in einem zweiten blitzlampengepumpten Nd:YAG Stab verstärkt.

Mit verschiedenen KDP (Kaliumdihydrogenphosphat) Kristallen kann die Frequenz der Laserstrahlung verdoppelt, verdreifacht oder vervierfacht werden.

Die Laserstrahlung wird über Spiegel durch einen optischen Arm zur Bearbeitungsstelle geleitet und mit einem Teleskop entsprechend der gewünschten Energiedichte im Durchmesser vergrößert oder verkleinert.

Zusätzlich ist ein Diodenlaser mit 633 nm Wellenlänge als Pilotlaser in den Strahlengang einkoppelbar.

Tabelle 6 Leistungsparameter THOMSON-CSF Laser SAGA 220/ 10

	Pulsenergie	Polarisation	Mittlere Pulsleistung bei Pulsdauer von 8 ns
@ 1064 nm	1500 mJ	zirkular	187 MW
@ 532 nm	800 mJ	horizontal	100 MW
@ 355 nm	420 mJ	vertikal	52,5 MW
@ 266 nm	150 mJ	vertikal	18,7 MW
Pulsdauer		6- 8 ns	
Pulsfolgefrequenz		Max. 10 Hz	
Strahldurchmesser am Laserausgang		10 mm	
Strahldurchmesser am Bearbeitungsort		6- 12 mm	
Kühlung	Pumpkammern K*DP für 2 ω und 3 ω KDP für 4 ω	Wasser Luft Wasser	
Betriebsspannung		230V 50Hz	
Betriebsstrom		20 A	

Der optische Aufbau der Lasers ist in Abbildung 42 dargestellt.

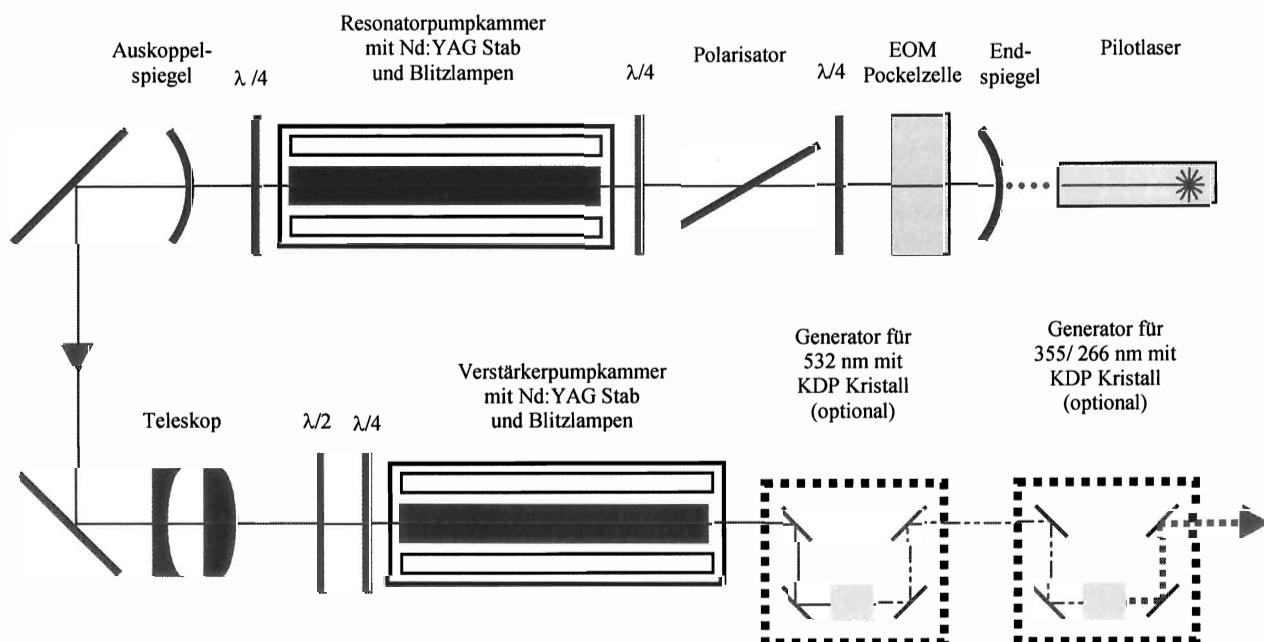


Abb.42: Prinzipieller Optischer Aufbau des Lasers SAGA 220/ 10

Beschreibung des Resonators

Der Resonator ist als instabiler konvex-konkaver Resonator ausgelegt. Der hochreflektierende Spiegel ist der Konkavspiegel, der Auskoppelspiegel ist konvex.

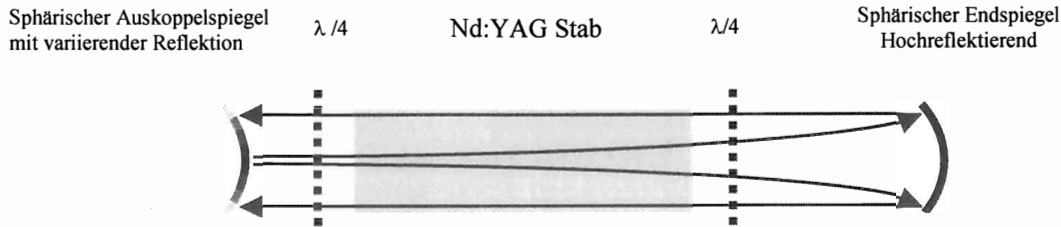


Abb.43 Prinzip des Resonators

Um die durch diese Spiegelform verursachte Verbreiterung des Strahles beim Resonatordurchlauf zu kompensieren, ist der Auskoppelspiegel mit einer veränderlichen Reflektionsschicht versehen. Der Reflektionsgrad des Spiegels sinkt stetig mit zunehmendem Abstand von der optischen Achse. Der Effekt einer solchen Beschichtung ist die Verringerung des Strahldurchmessers, ohne die Krümmung der Wellenfront zu beeinflussen. Dadurch wird verhindert, dass die Strahlung den Resonator seitlich verlässt. Als Resultat schwingt der Resonator kontinuierlich.

Durch den gewählten Resonateraufbau wird der Strahl bestmöglich an den Durchmesser des aktiven Mediums angepasst und so die höchstmögliche Verstärkung ausgenutzt.

Verstärker

Die Verstärkerpumpkammer ist baugleich mit der Pumpkammer des Resonators, ein mit zwei Blitzlampen gepumpter Nd:YAG Stab. Die Laserstrahlung wird beim einmaligen Durchgang durch den Kristall verstärkt. Zur bestmöglichen Ausnutzung des Mediums wird der Strahl vorher durch ein Galilei- Teleskop aufgeweitet und durch eine $\lambda/4$ -Platte zirkular polarisiert.

Frequenzvervielfachung

Die Erzeugung der Strahlung der doppelten, dreifachen und vierfachen Frequenz erfolgt mit verschiedenen Kaliumdihydrogenphosphat (KDP) Kristallen.

Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4) ist ein farbloses Salz der Phosphorsäure mit Kalium und bildet Kristalle mit tetragonaler Elementarzelle. Diese Kristalle sind transparent von ca. 200 nm bis 1900 nm und sind als nichtlineare Kristalle für Frequenzvervielfachung bei Nd:YAG-Lasern und als elektrooptische Modulatoren geeignet.

Weitere Bedeutung hat dieses Material durch die Möglichkeit, im Kristall den Wasserstoff durch Deuterium zu ersetzen. Dieses deuterierte Kaliumdihydrogenphosphat wird mit DKDP oder KD*P bezeichnet.

- Frequenzverdopplung SHG (Second Harmonic Generation)

Die Verdopplung der Frequenz erfolgt mit einem KD*P Kristall. Bei diesem Kristall ist im Gitter statt normalen Wasserstoffs Deuterium vorhanden.

Durch die Orientierung der $\lambda/2$ -Platte und der $\lambda/4$ -Platte vor dem Verstärker und durch Drehung des Kristalls um seine optische Achse wird die richtige Lage für das Phase-Matching für 532 nm eingestellt. Der Kristall wird elektrisch auf einer konstanten Temperatur von 35°C gehalten.

Am Laserausgang wird Strahlung der Wellenlänge 1064 nm und 532 nm emittiert. Die Laserstrahlung mit 1064 nm ist zirkular polarisiert, die grüne 532 nm Strahlung ist horizontal polarisiert.

Durch dichroitische Spiegel werden die Wellenlängen getrennt.

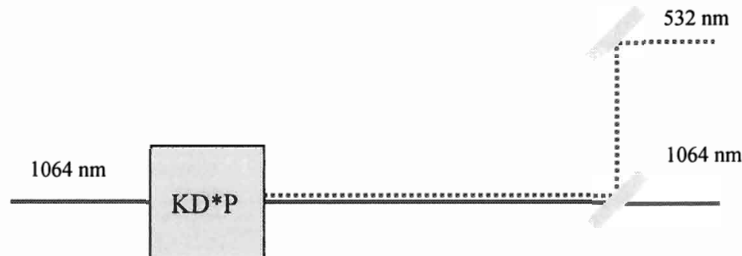


Abb.44 Erzeugung der verdoppelten Laserfrequenz

- Frequenzverdreifung THG (Third Harmonic Generation)

Die Strahlung mit der Wellenlänge 355 nm wird durch Frequenzverdreifung der 1064 nm Strahlung erzeugt. Der Wirkungsgrad dieses Effektes kann erhöht werden, indem zusätzlich eine Frequenzmischung mit der bereits erzeugten Strahlung von 532 nm erfolgt.

Genutzt wird dafür ebenfalls ein KD*P Kristall. Auch bei diesem wird die Arbeitstemperatur elektrisch auf 35°C gehalten.

Am Laserausgang wird Strahlung der Wellenlänge 1064 nm, 532 nm und 355 nm emittiert. Die Strahlung von 355 nm ist vertikal polarisiert.

Durch verschiedene dichroitische Strahlteiler werden die einzelnen Wellenlängen getrennt.

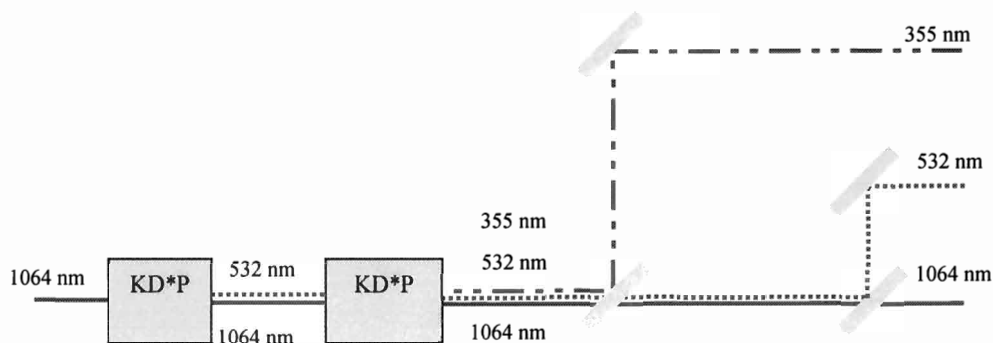


Abb.45 Erzeugung der verdreifachten Laserfrequenz

- Frequenzvervierfachung FHG (Fourth Harmonic Generation)

Die ultraviolette Strahlung von 266 nm wird durch Frequenzverdopplung der 532 nm Strahlung mit einem KDP Kristall erzeugt. Bei diesem Kristall erfolgt die Temperaturregelung mit Hilfe eines Wasserkreislaufes.

Am Laserausgang wird Strahlung der Wellenlänge 1064 nm, 532 nm und 266 nm emittiert. Die Strahlung von 266 nm ist vertikal polarisiert.

Die Trennung der einzelnen Wellenlängen erfolgt durch dichroitische Strahlteiler.

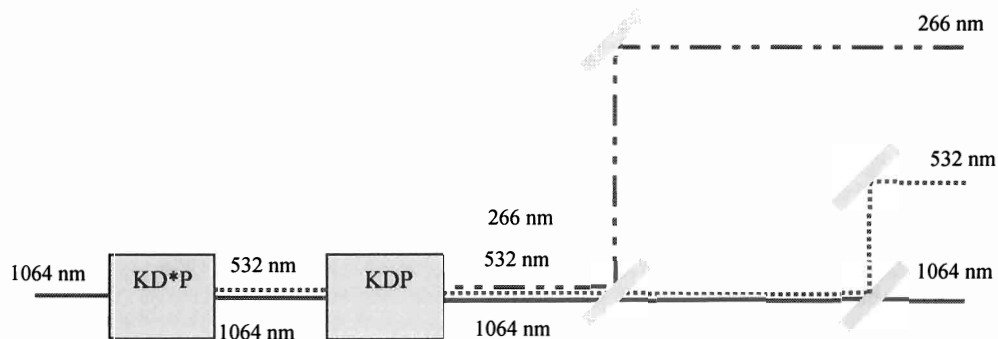


Abb.46 Erzeugung der vervierfachten Laserfrequenz

Tabelle 2 fasst die Wellenlänge der in den einzelnen Betriebsarten erzeugten Laserstrahlung zusammen

Tabelle 7 Wellenlänge der Laserstrahlung				
	1064 nm	532 nm	355 nm	266 nm
Grundbetrieb	X			
SHG	X	X		
THG	X	X	X	
FHG	X	X		X

Durch dichroitische Strahlteiler werden die Wellenlängen getrennt und der Laser hat somit drei mögliche optische Ausgänge, einen für 1064 nm, einen für 532 nm und einen für 355 nm oder 266 nm.

Die Strahlteiler werden je nach gewünschter Wellenlänge in den Strahlengang eingesetzt und die nicht genutzten optischen Ausgänge werden durch Strahlabsorber unterbrochen.

Einheit zur Einkopplung der Strahlung in den optischen Arm

Je nach Wellenlänge wird die Strahlung auf einem von drei verschiedenen Eingängen in die Einkopplungseinheit eingeleitet. Der Ausgang ist aber jedesmal der optische Arm. Deshalb wird für jede Wellenlänge eine spezielle Basisplatte mit entsprechenden Spiegeln eingebaut. Die Spiegel sind justiert und die Basisplatten werden mit mechanischen Anschlägen und Arretierungen in der richtigen Lage fixiert.

Stromversorgungseinheit

Die Stromversorgungseinheit benötigt eine Versorgung mit 230 V, 50 Hz und 20 A und liefert alle benötigte Ströme und Spannungen für den Betrieb des Lasersystems, wie Hochspannung für die Blitzlampen, Versorgung der Kühleinheit, Spannungen für die Temperaturregelung der KDP Kristalle und Versorgung des Pilotlasers.

Die Stromversorgungseinheit besteht aus zwei Komponenten, ein Teil liefert die Hochspannung für die Resonatorblitzlampen und alle sonstigen Ströme und Spannungen, der zweite Teil liefert die Hochspannung für die Verstärkerblitzlampen.

Die Spannungen der Blitzlampen für Resonator und Verstärker sind auch separat regelbar.

Die Stromversorgungseinheit wiegt 95 kg.

Kühleinheit

Die Kühleinheit dient zur Kühlung der Resonatorpumpkammer, der Verstärkerpumpkammer einschließlich der jeweiligen Blitzlampen sowie des KDP Kristalls zur Frequenzvervierfachung. Gekühlt wird mit entionisiertem Wasser in einem abgeschlossenen Kreislauf.

Durch einen Wärmetauscher mit einem zweiten Kühlkreislauf wird die Wärme abgeführt. Die Kühleinheit wiegt 35 kg und hat einen Tankinhalt von 14 Litern.

Die Nd:YAG Stäbe und Blitzlampen werden lediglich gekühlt, der KDP Kristall für die FHG muss dagegen auf einer konstanten Temperatur gehalten werden.

Fernbedienung für Laser

Die Fernbedienung dient zur Inbetriebnahme des Lasers und zur Auswahl der Pulsfrequenz. Das tatsächliche Auslösen der Laserpulse erfolgt allerdings über je einen Handschalter am Ende des optischen Armes und an der Handbearbeitungseinheit. So kann ein unbeabsichtigtes Greifen in den Laserstrahl verhindert werden.

12.2 Glossar

Energiedichte

Die Energiedichte auf der Objektoberfläche wird in J/cm^2 angegeben. Die Energie eines Laserstrahls wird durch die Anzahl der Photonen (und deren Frequenz) im Strahl bestimmt. Für die Wechselwirkung mit Materie ist zugleich die räumliche Konzentration dieser Lichtteilchen relevant, d.h. ein zum Punkt fokussierter Laserstrahl erzielt mehr Wirkung als ein aufgeweiteter Strahl gleicher Energie. Daher wird die Energie über die bestrahlte Fläche normiert und Inhomogenitäten werden gemittelt. Somit wird eine vergleichbare Grösse, die Energiedichte, geschaffen.

Pulsfrequenz

Die Pulsfrequenz des Lasers wird in Hz angegeben. Bei YAG-Reinigungslasern handelt es sich prinzipiell um gepulste Systeme. Die Pulsfrequenz gibt dabei an, wie viele Pulse pro Sekunde entstehen und auf der Oberfläche auftreffen. Für verschiedene Reaktionsprozesse ist die Geschwindigkeit der Pulsabfolge eine relevante Grösse.

Insbesondere thermische Effekte können mit zunehmender Pulsfrequenz an Einfluss gewinnen, da die eingekoppelte Energie (in den kürzer werdenden Pulsphasen) nur verzögert

abgeleitet werden kann. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden hauptsächlich Frequenzen von 2-10 Hz angewandt.

Pulszahl

Dieser Wert gibt an, mit wie vielen Laserpulsen jedes Teilstück der Oberfläche bestrahlt wurde. Die Zahl bezieht sich auf die jeweilige Fläche, die mit einer Maske begrenzt wird, und ergibt sich aus der Anzahl der Beleuchtungsvorgänge. Je häufiger eine Oberfläche bestrahlt wird, um so intensiver kann sich ein möglicher Reinigungseffekt auswirken. Je nach Art und Dicke der Beläge werden in der Regel 10 bis mehrere 100 Pulse benötigt.⁹⁷

Elektrooptischer Modulator (EOM)

Der Elektrooptische Modulator ist ein Kristall, an den eine Spannung angelegt wird. Verwendet wird eine Pockel-Zelle, ein nichtlinearer Kristall, der seine optischen Eigenschaften ändert, wenn eine externe elektrische Spannung an ihn angelegt wird.

Monomodenbetrieb

Bei einem Monomodenbetrieb ist der Laserstrahl vollständig ausgeleuchtet. Bei einem Multimodenbetrieb sind jedoch mehrere transversale Moden am schwingen und der Laserspot wird in verschiedene Bereiche aufgeteilt, welche eine höhere Energiedichte aufweisen können als die Zwischenbereiche, wobei dies von der Form und Abstand der Spiegel abhängt.

Instabiler Resonator

Der Resonator beinhaltet den ganzen Aufbau von Auskoppelspiegel bis zum Endspiegel. Als instabil ist der Resonatoraufbau, insbesondere der Auskoppelspiegel gemeint, da er mit einer speziellen veränderlichen Reflektionsschicht versehen ist.

Güteschalteter Laser

Damit ist gemeint, dass die kurzen Pulse durch einen Güteschalter ausgelöst werden, welcher aus einem Polarisator (einer Glasplatte, welche das Licht nur in einer gewissen Polarisationsrichtung passieren lässt), einer $\lambda/4$ – Platte und einem Elektrooptischen Modulators (EOM) bestehen.

⁹⁷ Hildenhagen, J. 2000, S. 21-34

Zirkular, horizontal und vertikal polarisiertes Licht

Mit zirkular polarisiertem Licht ist die Richtungsebene (rechts- oder linksdrehend) des Lichtes gemeint, die sich hier immer entlang der optischen Achse dreht. Mit horizontal oder vertikal polarisiertem Licht ist ein lineares Licht gemeint, welches sich nur auf einer Richtungsebene fortbewegt.

Dichroitische Spiegel

Dies bedeutet, dass die Spiegel für zwei verschiedene Wellenlängenfarben verschieden sein können. Der Spiegel kann für 1064nm durchlässig sein und für 532nm reflektierend.

$\lambda/4$ -Platte, $\lambda/2$ -Platte

Durch diese Platten verzögert sich die Wellenlänge um $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$, wobei sie linear polarisiertes Licht in zirkular polarisiertes Licht umwandeln oder umgekehrt.

12.3 Tabellen, Diagramme und Abbildungen

Name der Verbindung	Formel	Kristallsystem	Farbe
Goethit	$\alpha\text{-FeOOH}$	orthorhombisch	Massive Kristalle: dunkelbraun oder schwarz Pulver: gelb
Lepidokrokit	$\gamma\text{-FeOOH}$	orthorhombisch	orange
Akaganeit	$\beta\text{-FeOOH}$	Tetragonal (monoklin)	braun bis hellgelb
Schwertmannit	$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$		
Feroxyhyt	$\delta'\text{-FeOOH}$	hexagonal	rötlich-braun
ferrihydrit	Vermutung: $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Vermutung: -hexagonal -ähnlich der Hämatitstruktur	
Bernallit	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Vermutung: kubisch oder orthorhombisch	
Hämatit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	trigonal	fein verteilte Kriställchen: rot grobe Kristalle: schwarz oder grau gesprenkelt
Maghemit	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	kubisch oder tetragonal	Rot-braun
Magnetit	Fe_3O_4	kubisch	schwarz
Wüstit	FeO	kubisch	schwarz

Tabelle 8: Verschiedene Eisenoxide

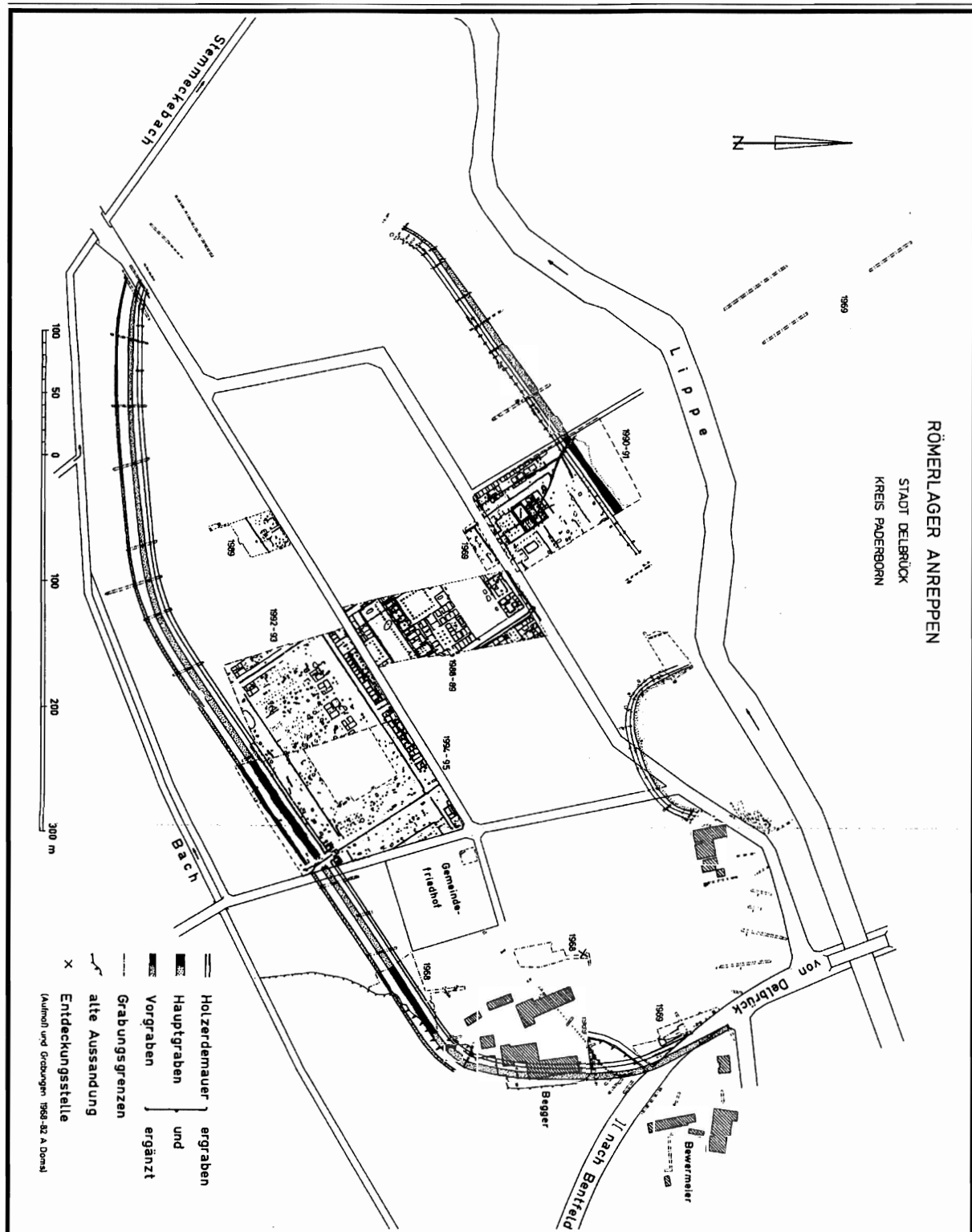


Abb 47: Grabungsplan des Römerlagers

Objekt	Zustand	Beschreibung
1A-1D, Blech einer Schlossplatte (An95/243/C1) aus Quarzsandboden	vollständig durchkorrodiert	1-4mm dicke, sehr harte, homogene, orange-ockerfarbene, mit Quarzkörnern durchmischte Korrosionsschicht
2A-2H, Eisenplättchen (An92/195/C3) aus Quarzsandboden	vollständig durchkorrodiert	1-4mm dicke, sehr harte, homogene, orange-ocker bis dunkelbraune, mit Quarzkörnern durchmischte Korrosionsschicht
3, Messer, (Fd.-Nr. 277) aus Lehm Boden	mit Eisenkern, aktiv korrodierend	1-2mm dicke, lockere, bräunlich- rote, Korrosionsschicht
4, Türklinke, (Fd.-Nr.277) aus Lehm Boden	mit Eisenkern, aktiv korrodierend	2-6mm dicke, harte, orange- bräunliche, mit einigen Quarzkörnern durchmischte Korrosion
5, Platte, (An92.159/C19) aus Quarzsandboden	vollständig durchkorrodiert	1-2mm dicke, sehr harte jedoch auch teilweise lockere, orange- bräunliche, mit Quarzkörnern durchmischte Korrosion
6, Stab, (An94.001/C11-C13) aus Quarzsandboden	mit Eisenkern	1-2mm dicke, dunkelbraune, mit Quarzkörnern durchmischte Korrosion
7, Plättchen, (An94.001/C11-C13) aus Quarzsandboden	mit Eisenkern	1mm dicke, orange-ockerfarbene, mit Quarzkörnern durchmischte Korrosion
8A-C, Beschläge und kleines Teil, (An94.224/C1) aus Quarzsandboden	vollständig durchkorrodiert	1-2mm dicke, orange-dunkelbraune, mit Quarzkörnern durchmischte Korrosion
9, Beschlagteil, (An99.230/C2) aus Quarzsandboden	mit Eisenkern	1-2mm dicke, harte, dunkelbraune, mit Quarzkörnern durchmischte Korrosion
10, Teil einer Fibel, (An99.255/C1) aus Quarzsandboden	mit Eisenkern, aktiv korrodierend	2mm dicke, dunkelbraune, mit Quarzkörnern durchmischte Korrosion

Tabelle9: Zustandsbeschreibung der Testobjekte

Abbildungen der Testobjekte vor der Laserbehandlung

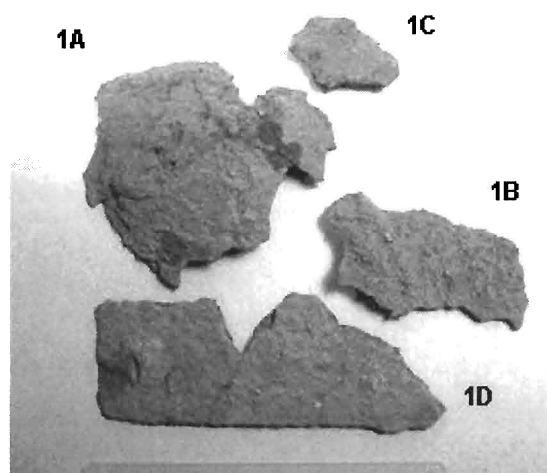


Abb 48: Objekt 1A-D

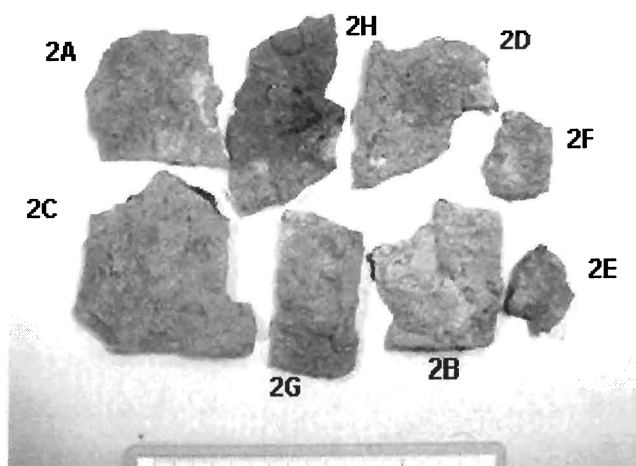


Abb 49: Objekt 2A-H

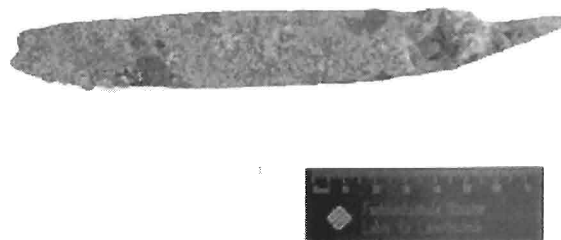


Abb 50: Objekt 3



Abb 51: Objekt 4



Abb 52: Objekt 5



Abb 53: Objekt 6

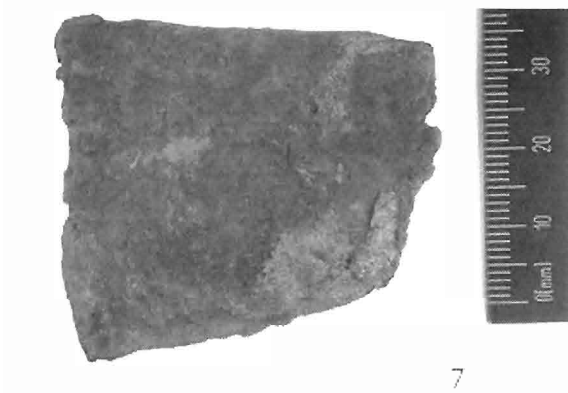


Abb 54: Objekt 7

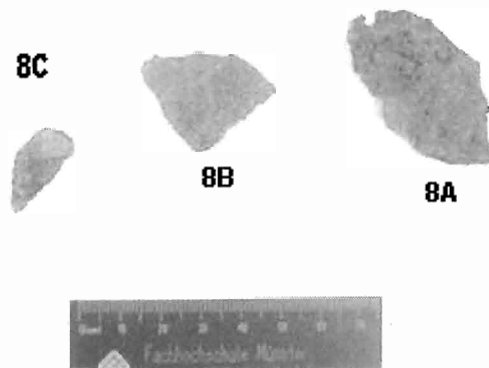


Abb 55: Objekt 8A-C



Abb 56: Objekt 9

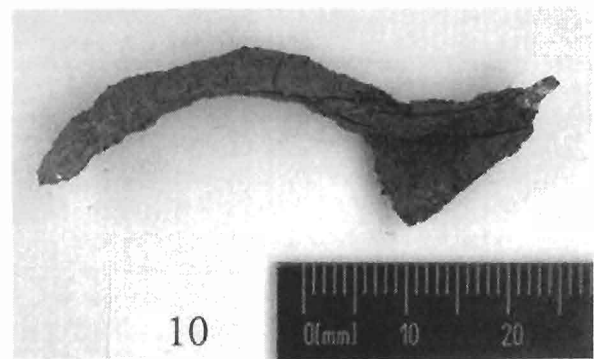


Abb 57: Objekt 10

Reflexionspektren

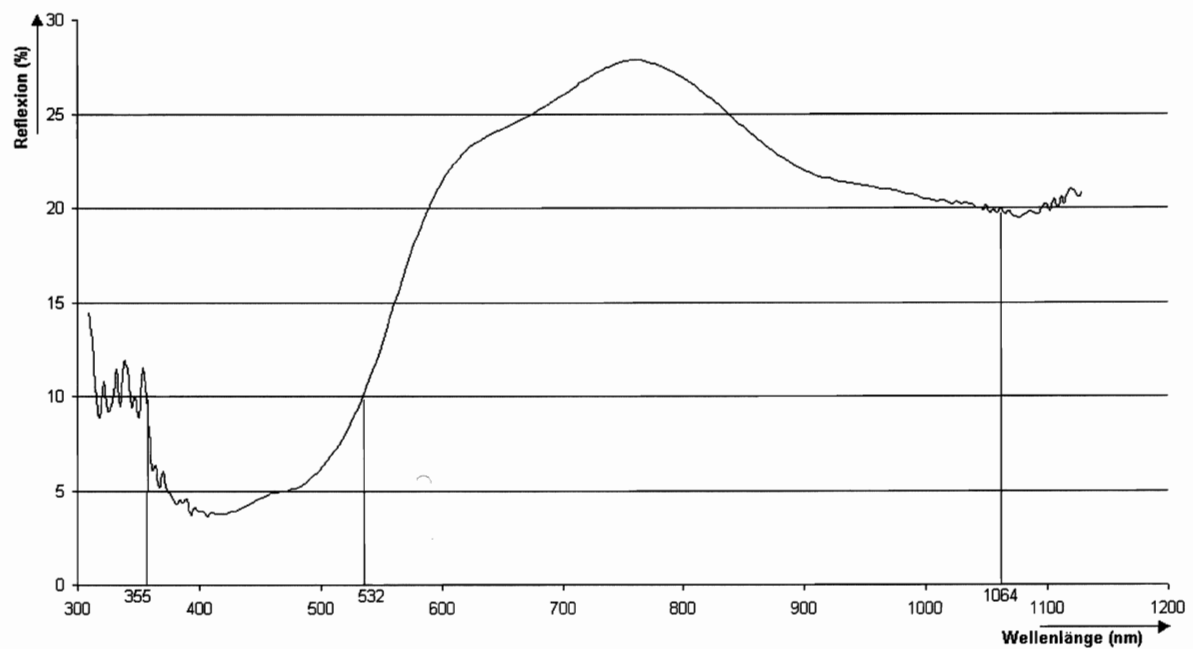


Diagramm 12: Reflexionsspektrum der orange-braunen Korrosion auf 2G

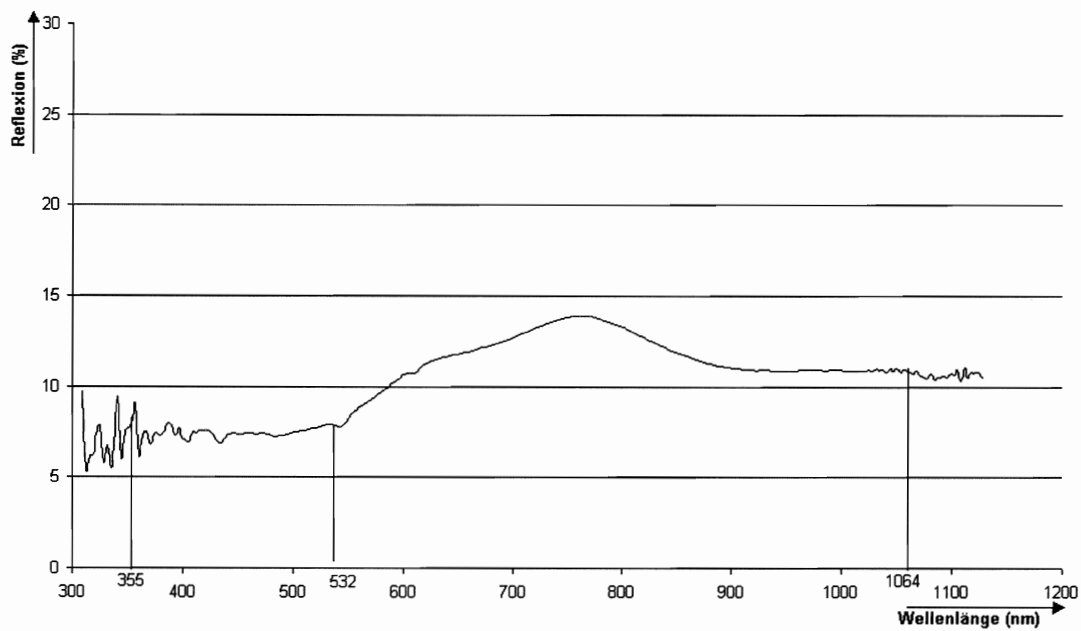


Diagramm 13: Reflexionsspektrum der gesandstrahlten Originaloberfläche von Objekt 2B

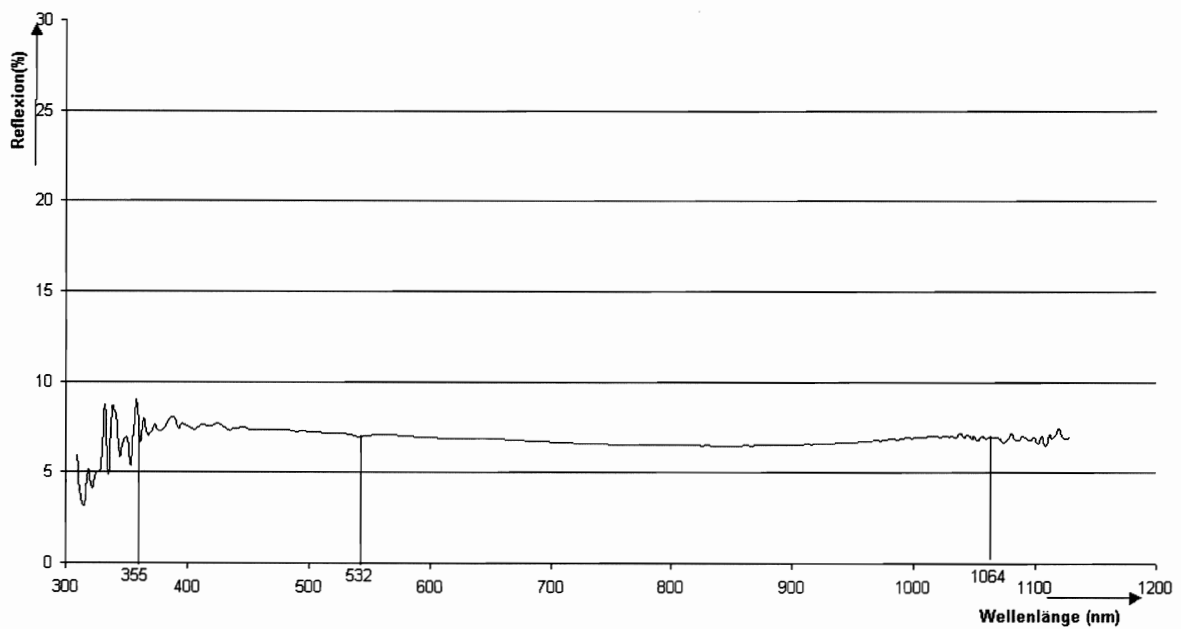


Diagramm 14: Reflexionsspektrum von Objekt 2C, dessen Korrosionsfläche mit 355nm bestrahlt wurde

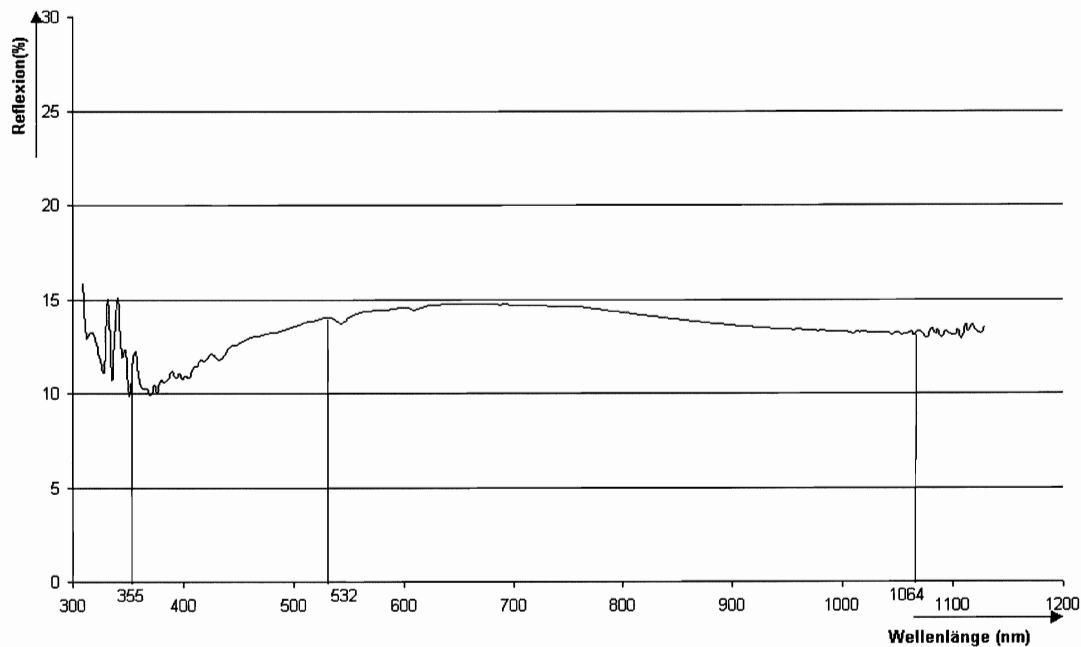


Diagramm 15: Reflexionsspektrum von Objekt 2C, dessen Korrosion an dieser Stelle viele Quarzkörner enthält und mit 532nm bestrahlt wurde.

Tabelle 10: Abtrags- und Modifikationsschwellwerte bei 1064nm:

Objekt, Bodentyp	Modifikationsschwellwert	Abtragsschwellwert
1A Quarzsandboden	0,37J/cm ²	0,14J/cm ²
1B Quarzsandboden	0,37J/cm ²	0,70J/cm ²
1C Quarzsandboden	0,41J/cm ²	
2A Quarzsandboden		0,32J/cm ²
2B Quarzsandboden	0,41J/cm ²	0,70J/cm ²
2D Quarzsandboden		0,37J/cm ²
3 Leimboden	0,41J/cm ²	0,55J/cm ²
4 Leimboden	0,32J/cm ²	0,65J/cm ²

Tabelle 11: Abtrags- und Modifikationsschwellwerte bei 532nm:

Objekt, Bodentyp	Modifikationsschwellwert	Abtragsschwellwert
1A Quarzsandboden	0,17J/cm ²	0,24J/cm ²
1B Quarzsandboden	0,14J/cm ²	0,17J/cm ²
1C Quarzsandboden	0,14J/cm ²	
2A Quarzsandboden		0,17J/cm ²
2B Quarzsandboden	0,17J/cm ²	0,17J/cm ²
3 Leimboden	0,24J/cm ²	0,33J/cm ²
4 Leimboden	0,17J/cm ²	0,17J/cm ²

Tabelle 12: Abtrags- und Modifikationsschwellwerte bei 355nm:

Objekt, Bodentyp	Modifikationsschwellwert	Abtragsschwellwert
1A Quarzsandboden	0,03J/cm ²	0,03J/cm ²
1B Quarzsandboden	0,04J/cm ²	0,04J/cm ²
1C Quarzsandboden	0,035J/cm ²	
2A Quarzsandboden	0,04J/cm ²	0,03J/cm ²
2B Quarzsandboden	0,03J/cm ²	0,03J/cm ²
2C Quarzsandboden	0,04J/cm ²	0,02J/cm ²
3 Leimboden	0,038J/cm ²	0,03J/cm ²
4 Leimboden	0,04J/cm ²	0,37J/cm ²

Tabelle 13: Abtrags- und Modifikationsschwellwerte bei 266nm

Objekt, Bodentyp	Modifikationsschwellwert	Abtragsschwellwert
1A Quarzsandboden	0,018J/cm ²	0,021J/cm ²
1B Quarzsandboden	0,018J/cm ²	0,029J/cm ²
1C Quarzsandboden	0,018J/cm ²	
2A Quarzsandboden	0,018J/cm ²	0,021J/cm ²
2B Quarzsandboden	0,018J/cm ²	0,021J/cm ²
2C Quarzsandboden	0,018J/cm ²	0,021J/cm ²
2D Quarzsandboden		0,029J/cm ²

Tabelle 14: Abtragsschwellwert der Originaloberfläche bei 1064nm und 532nm:

Objekt	1A	1B	1C	2A	2B	2C
H in J/cm ² für 1064nm	0,61	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51
H in J/cm ² für 532nm	0,35	0,21	0,14	0,14	0,21	0,14

Objektabbildungen zum Eisendiagramm

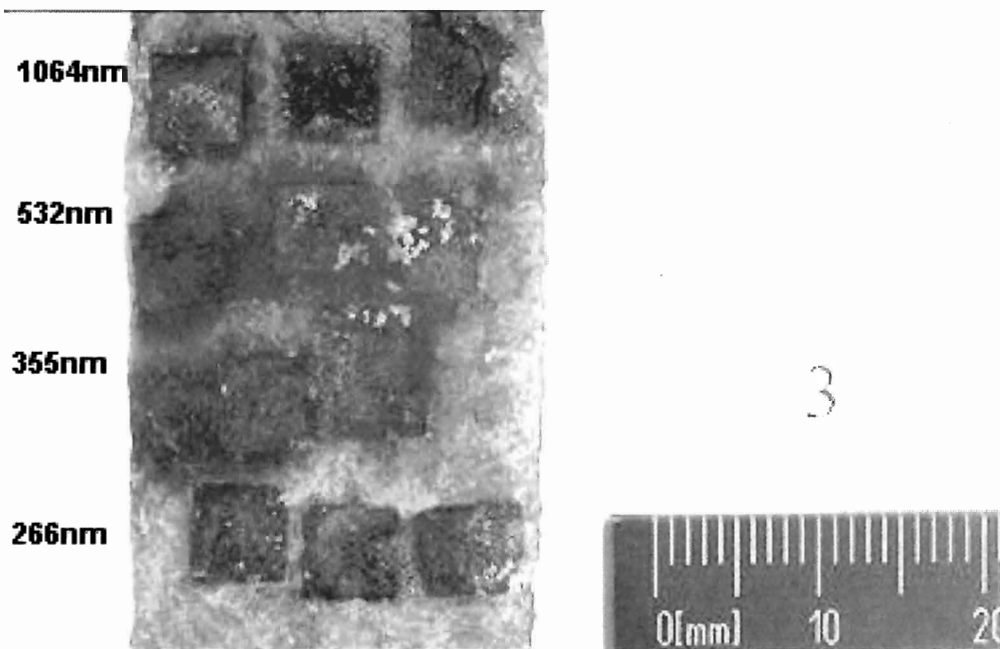


Abb 58: Objekt 3, Parameterfelder zu allen vier Wellenlängen

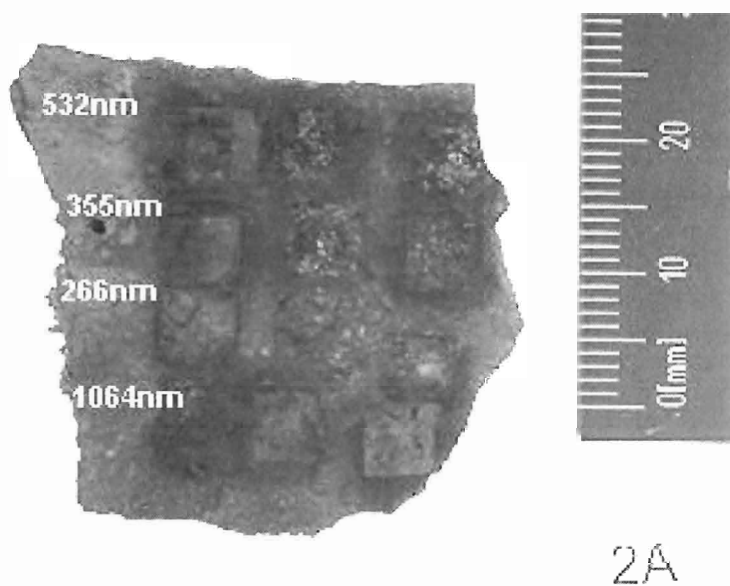


Abb 59: Objekt 2A, Parameterfelder zu allen vier Wellenlängen

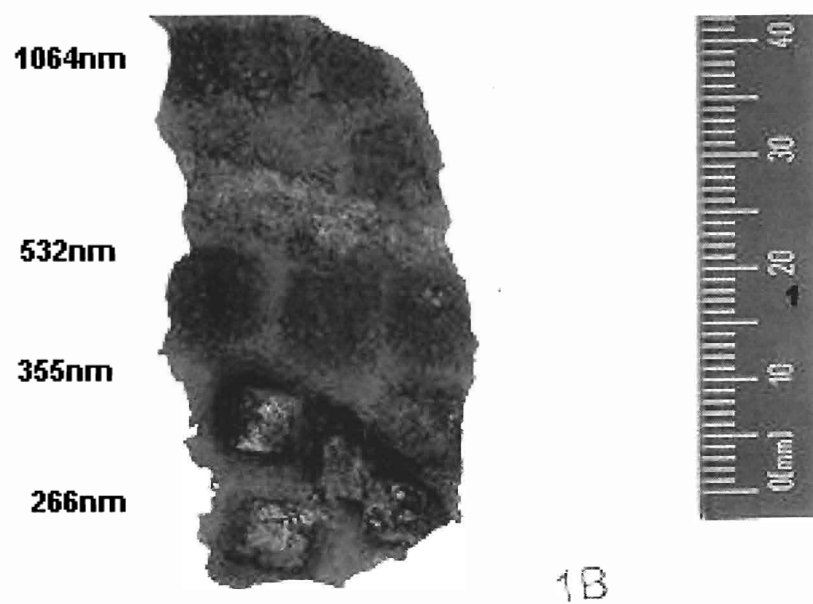


Abb 60: Objekt 1B, Parameterfelder zu allen vier Wellenlängen

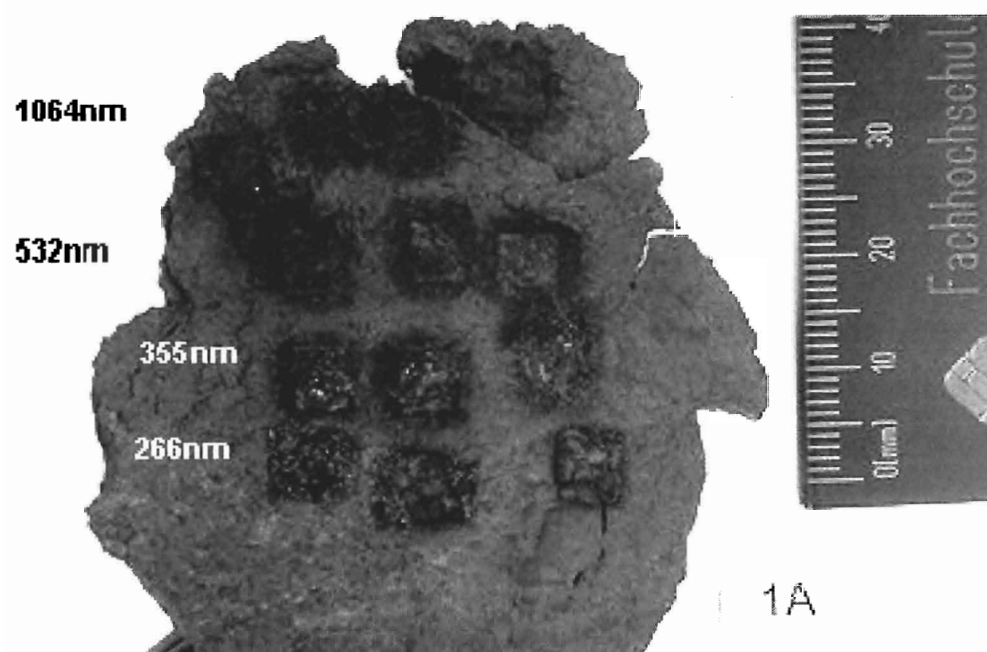


Abb 61: Objekt 1A, Parameterfelder zu allen vier Wellenlängen

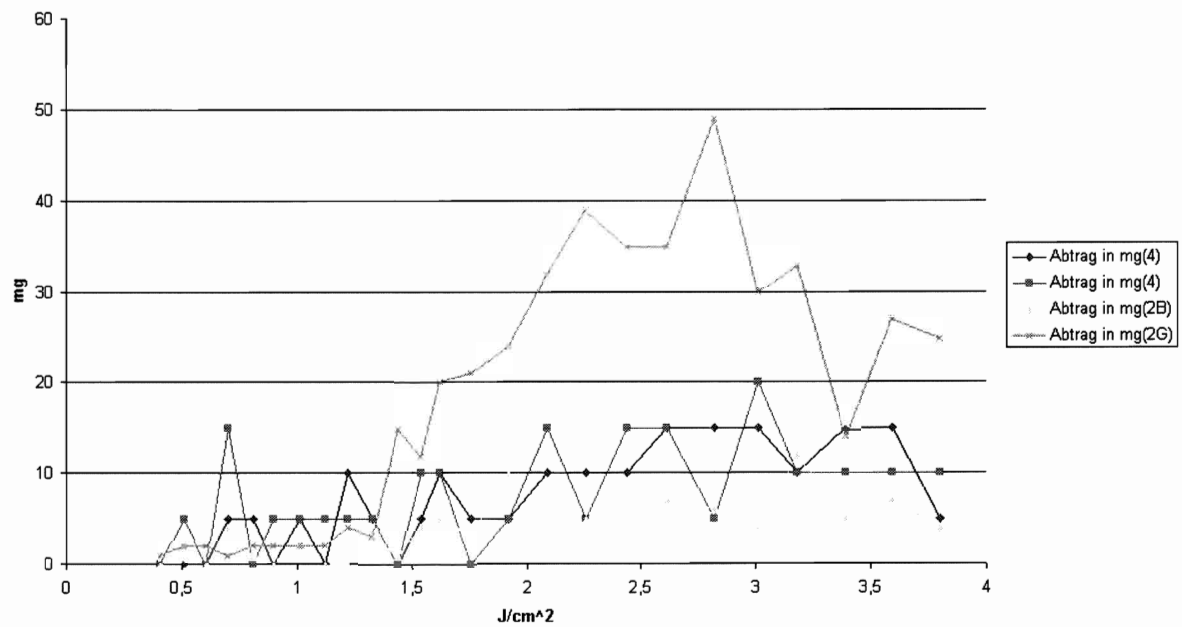


Diagramm16: 1064nm, Objekte 2B, 2G, 4, Erhöhung der Energiedichte

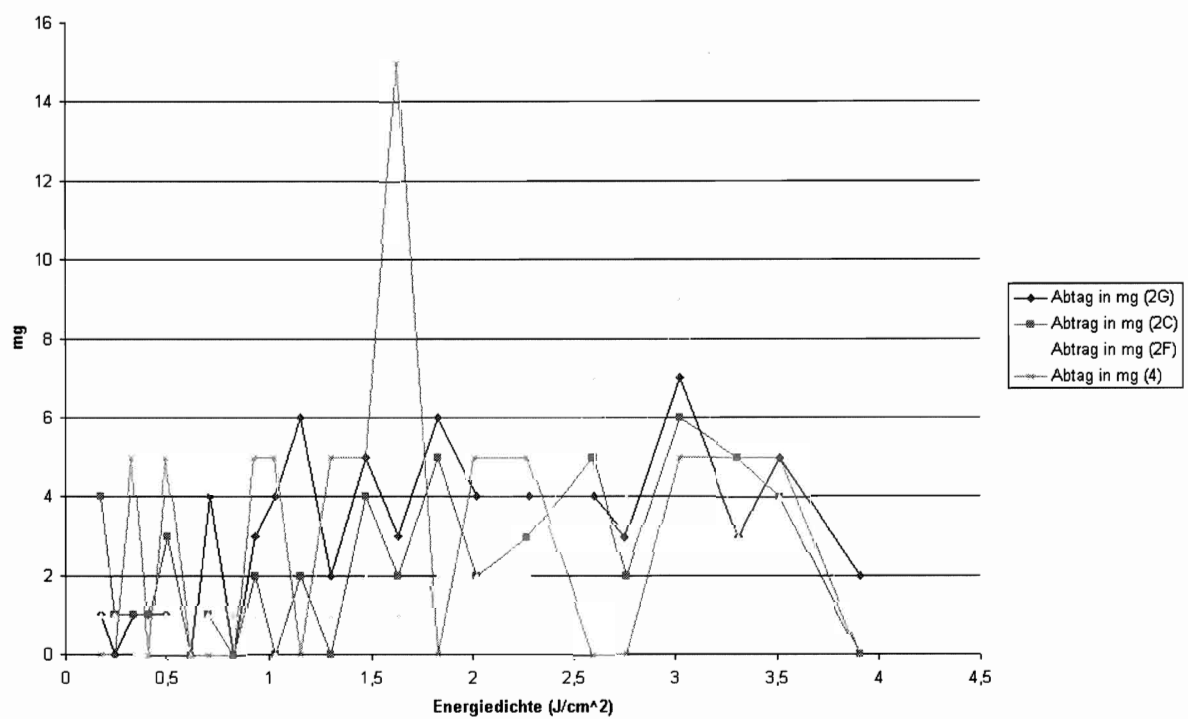


Diagramm17: 532nm, Objekte 2C, 2F, 2G, 4, Erhöhung der Energiedichte

12.4 REM – Bilder

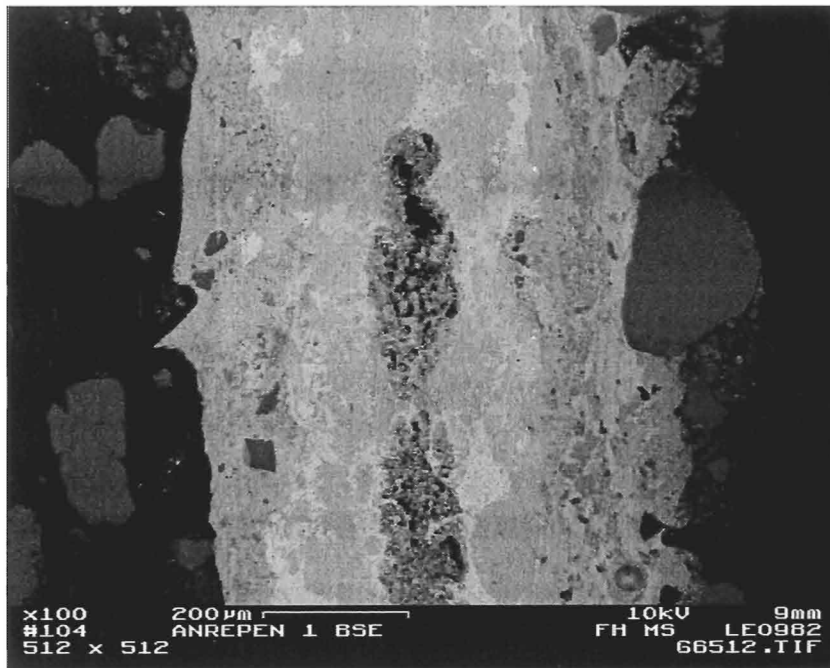


Abb. 62: Querschliff von Objekt 2E, welches aus einem Quarzsandboden stammt. Die Quarzkörner sind auf diesem Bild die abgerundeten dunkelgrauen Elemente um das Objekt.

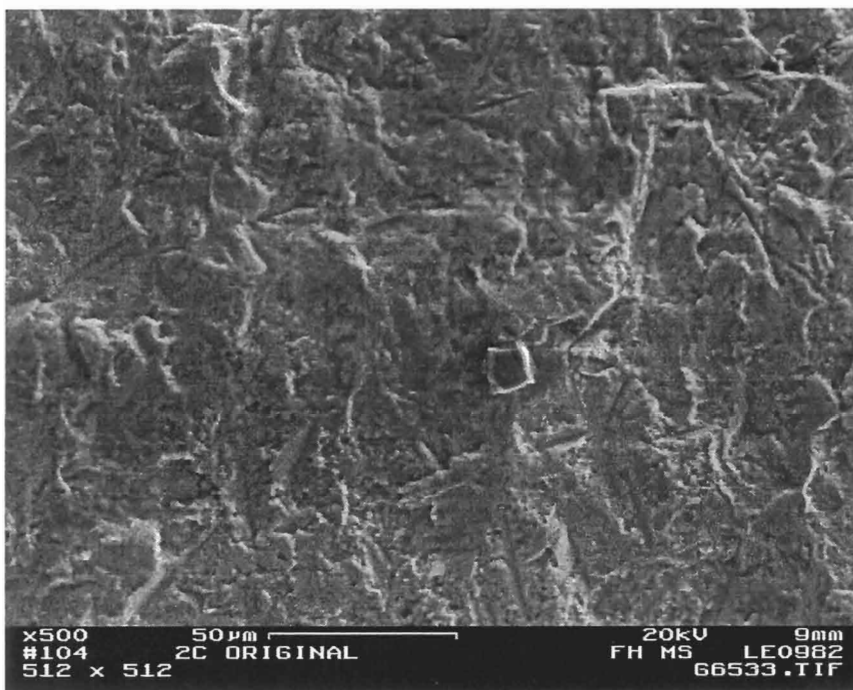


Abb. 63: Mit dem Sandstrahlmittel Korund (53-88μm) freigelegte Oberfläche, Objekt 2C

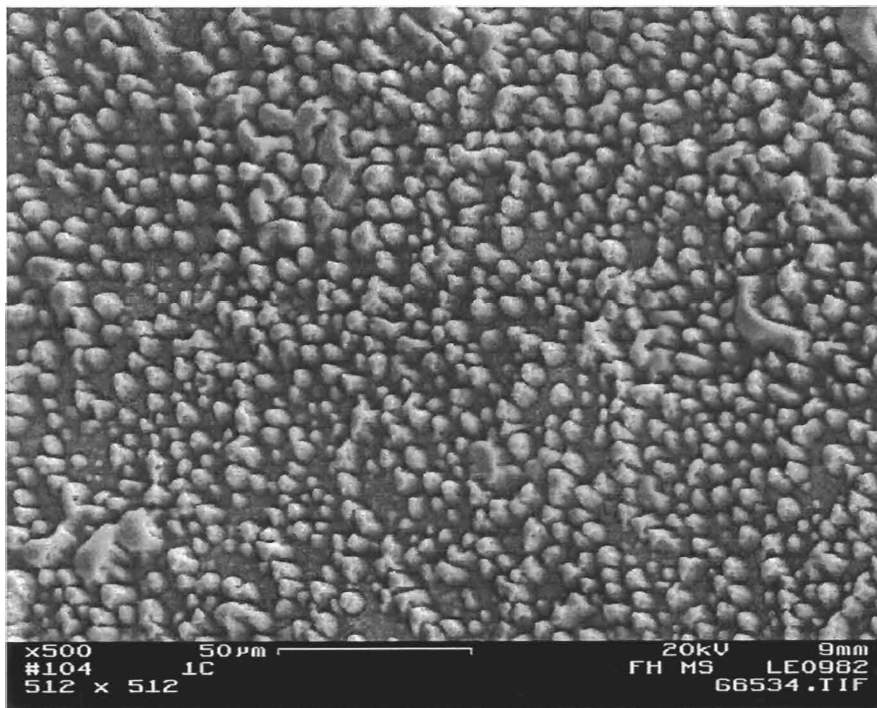


Abb. 64: Objekt 1C, Originaloberfläche mit 355nm, 2Hz, 1,28J/cm² und 1 Minute lang bestrahlt. Lauter kleine Schmelzpunkte sind sichtbar.

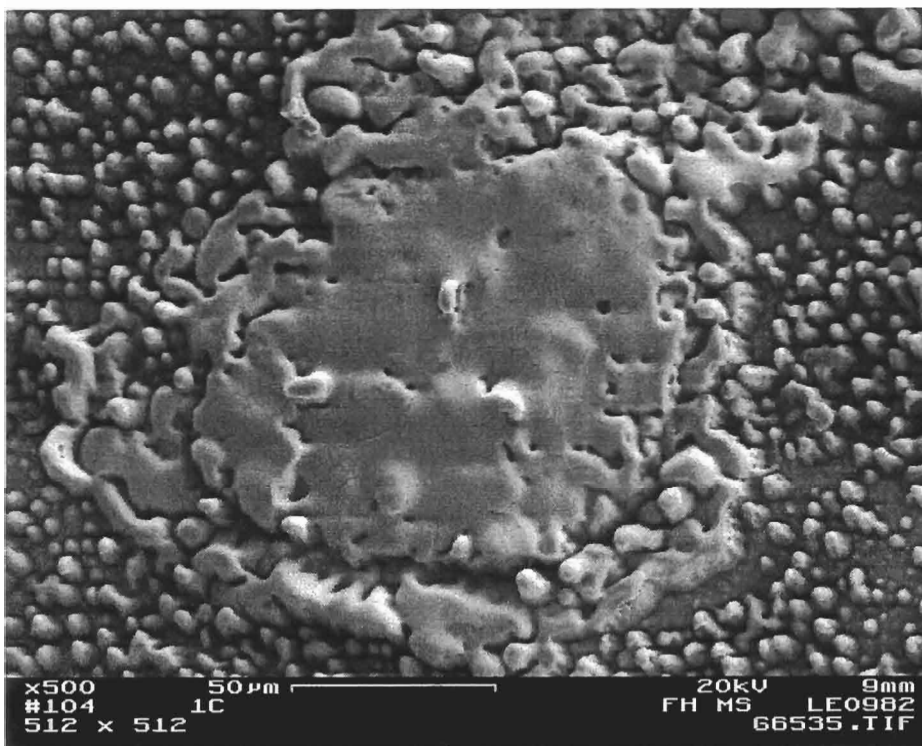


Abb. 65: Objekt 1C, Originaloberfläche mit 355nm, 2Hz, 1,28J/cm² und 1 Minute lang bestrahlt. Eine Schmelzfläche ist sichtbar.

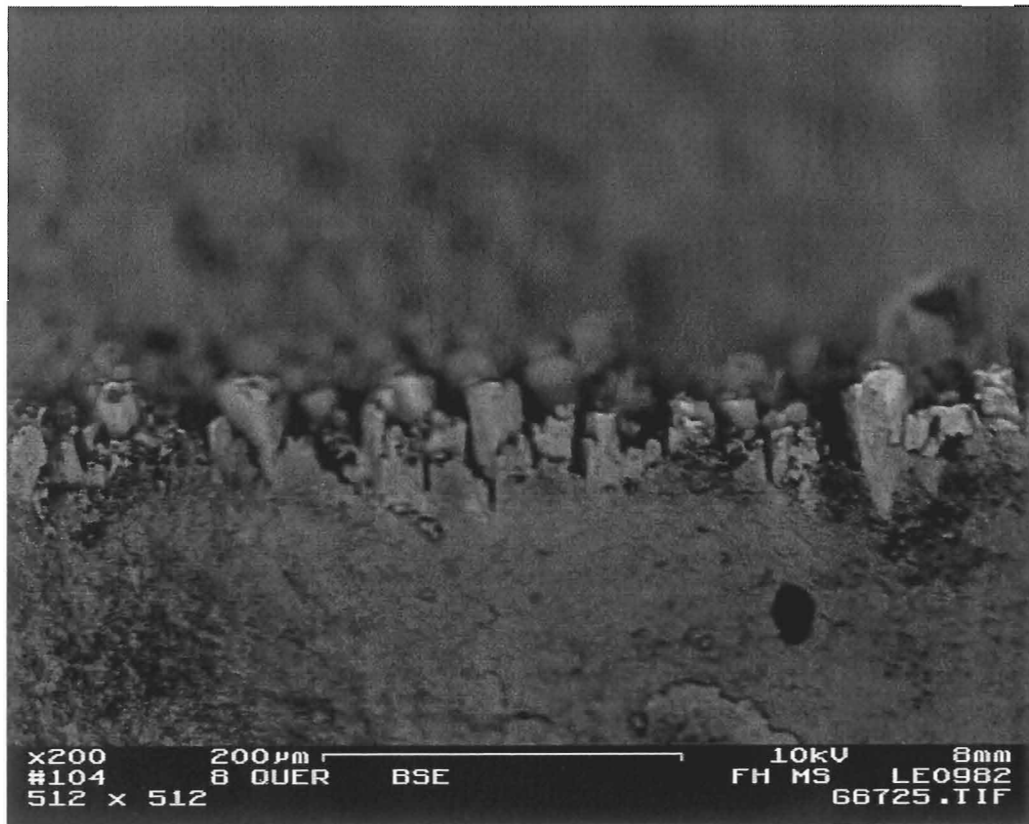


Abb. 66: Objekt 8 wurde mit 1064nm bestrahlt. Durch den Querschnitt wird ersichtlich, dass sich die Oberfläche konenartig verändert hat.

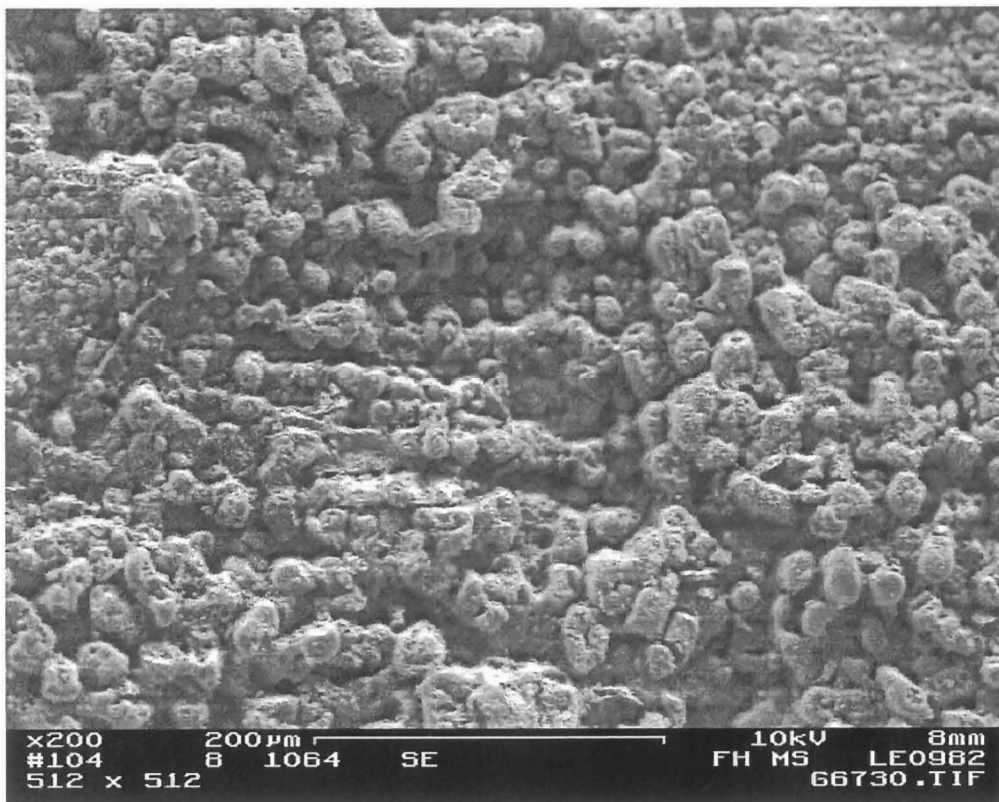


Abb. 67: Objekt 8 wurde mit 1064nm bestrahlt. Auf der Oberfläche sind Schmelzpunkte sichtbar.

12.5 Verzeichnis der Abbildungen, Tabellen und Diagramme

Abbildungen	Seite
Abb. 1: a) Eisenatomverbindung, b) die kristalline Struktur, C) die metallurgische Struktur (nach Bertholon, 1990, S.166)	6
Abb. 2: Vorgang der Eisenkorrosion im Boden (nach Selwyn et al., 1999, S. 218)	9
Abb. 3: Skizzierter Querschnitt durch einen archäologischen Eisenfund (nach Scharff et al., 2000, S.15)	12
Abb.4: A) Wirkungsweise von Glasperlen, B) Wirkungsweise von Korund (nach Heinrich, 1994, S. 123)	17
Abb. 5: Der Spektralbereich einiger Laser (Cd: Lasersicherheit)	21
Abb. 6: Die Entstehung von Licht (www.med.uni-heidelberg.de/chir/chirall/laser.htm)	22
Abb. 7: Die wichtigsten Prozesse bei der Anregung von Atomen. A) Absorption, B) spontane Emission, C) stimulierte Emission (nach Anders-von Ahlften, 1989, S.33)	23
Abb. 8: Inversion (nach Chryssolouris, 1991, S. 22)	24
Abb. 9: Verstärkungsstadien: A) abgestellter Laser, B + C) anfängliches Zufallsstadium, D) Anfangsstimulation, E) Verstärkung, F) kohärenter Strahl (nach Chryssolouris, 1991, S. 20)	25
Abb. 10: A) Monomodenstrahl, B) Multimodenstrahl (nach Eichler, 1995, S. 25)	26
Abb. 11: Dampflaserreinigung (nach Cooper, 1998, S. 53)	32
Abb. 12: Verschiedene Ablationsarten (nach Cooper, 1998, S. 45)	34
Abb. 13: Aufbau des Lasers	50
Abb. 14: Objekt 1D, von links nach rechts: 1064nm, 532nm, 355nm, 266nm	52
Abb. 15: Objekt 4, oben 1064nm, unten 532nm	59
Abb. 16: Objekt 4, 1064nm, 20 Minuten, 3,8J/cm ² , 12 fach vergrößert	59
Abb. 17: Kalzium/Silizium-Schicht auf Objekt 3, 532nm, 2,28J/cm ² , 64 fach vergrößert	65
Abb. 18: Objekt 8B, die obere Seite wurde mit 1064nm, 2,6J/cm ² , 2Hz und 4 Minuten lang bestrahlt. Durch den Querschnitt ist ersichtlich, dass sich nur die Oberfläche durch den Laserstrahl verändert hat.	67
Abb. 19: Objekt 8B, die Fläche wurde mit 532nm, 3,8J/cm ² , 2Hz und 10 Minuten lang bestrahlt. Es sind Schmelzpunkte und oben ein Schmelzbereich sichtbar.	67

Abb. 20: Objekt 8B, 1064nm, Detail des Querschnittes	69
Abb. 21: 1064nm, links mit Ethanol, rechts ohne, 4 fach vergrößert	72
Abb. 22: Objekt 6, links mit 1064nm bestrahlt, rechts mit Korund gesandstrahlt, 3,15 fach vergrößert	74
Abb. 23: 532nm, 4 fach vergrößert	74
Abb. 24: 532nm, Schmelzfläche, 80 fach vergrößert	75
Abb. 25: 355nm, 3,15 fach vergrößert	75
Abb. 26: 266nm, 3,15 fach vergrößert	76
Abb. 27: Objekt 6, alle vier Wellenlängen	76
Abb. 28: Objekt 3, gesandstrahlte Fläche	77
Abb. 29: Objekt 9; 1064nm	77
Abb. 30: Objekt 3, 532nm	78
Abb. 31: Objekt 3, von links nach rechts; gesandstrahlt, 1064nm, 532nm	78
Abb. 32: Objekt 9, gesandstrahlte Fläche	79
Abb. 33: Objekt 9, gesandstrahlte Fläche, Detail	79
Abb. 34: Objekt 9, 1064nm, nach 16 Minuten	80
Abb. 35: Objekt 9, 1064nm, nach 16 Minuten, Detail	80
Abb. 36: Objekt 10, Teil eines Steges, 8 fach vergrößert	81
Abb. 37: Objekt 10, Verzierung des Fibelrückens, 8 fach vergrößert	81
Abb. 38: Objekt 10, Kraterpunkte auf der Oberfläche, 10 fach vergrößert	82
Abb. 39: Objekt 10, nach der Bestrahlung mit 1064nm	82
Abb. 40: Ähnlicher Fibeltyp wie Objekt 10 (nach Riha, 1979, Tafel 24)	82
Abb. 41: Kinematischer Aufbau des optischen Armes	99
Abb. 42: Prinzipieller optischer Aufbau des Lasers SAGA 220/10	101
Abb. 43: Prinzip des Resonators	102
Abb. 44: Erzeugung der verdoppelten Laserfrequenz	103
Abb. 45: Erzeugung der verdreifachten Laserfrequenz	103
Abb. 46: Erzeugung der vervierfachen Laserfrequenz	104
Abb. 47: Grabungsplan des Römerlagers (nach Köhlborn, 1995, Beilage 3)	109
Abb. 48: Objekt 1A-D	111
Abb. 49: Objekt 2A-H	111
Abb. 50: Objekt 3	111
Abb. 51: Objekt 4	111

Abb. 52: Objekt 5	111
Abb. 53: Objekt 6	111
Abb. 54: Objekt 7	112
Abb.55: Objekt 8A-C	112
Abb.56: Objekt 9	112
Abb.57: Objekt 10	112
Abb.58: Objekt 3, Parameterfelder zu allen vier Wellenlängen	116
Abb.59: Objekt 2A, Parameterfelder zu allen vier Wellenlängen	116
Abb.60: Objekt 1B, Parameterfelder zu allen vier Wellenlängen	117
Abb.61: Objekt1A, Parameterfelder zu allen vier Wellenlängen	117
Abb. 62: Querschliff von Objekt 2E, welches aus einem Quarzsandboden stammt	119
Abb. 63: Mit dem Sandstrahlmittel Korund (53-88µm) freigelegte Oberfläche	119
Abb. 64: Objekt 1C, Originaloberfläche mit 355nm, 2Hz, 1,28J/cm ² und 1 Minute lang bestrahlt	120
Abb. 65: Objekt 1C, Originaloberfläche mit 355nm, 2Hz, 1,28J/cm ² und 1 Minute lang bestrahlt	120
Abb. 66: Objekt 8 wurde mit 1064nm bestrahlt	121
Abb. 67: Objekt 8 wurde mit 1064nm bestrahlt. Auf der Oberfläche sind Schmelzpunkte sichtbar	121

Tabellen

Tabelle 1: Parameter des Lasergerätes	50
Tabelle 2: Abtrag der Flächen in cm ³ /min	64
Tabelle 3: Höhenabtrag in µm/min	65
Tabelle 4: Röntgendiffraktometeranalysen	69
Tabelle 5: CIE-Lab Farbmessungen	71
Tabelle 6: Leistungsparameter THOMSON-CSF Laser SAGA 220/10	101
Tabelle 7: Wellenlänge der Laserstrahlung	104
Tabelle 8: Verschiedene Eisenoxide	108
Tabelle 9: Zustandsbeschreibung der Testobjekte	110
Tabelle 10: Abtrags- und Modifikationsschwellwerte bei 1064nm	114

Tabelle 11: Abtrags- und Modifikationsschwellwerte bei 532nm	114
Tabelle 12: Abtrags- und Modifikationsschwellwerte bei 355nm	115
Tabelle 13: Abtrags- und Modifikationsschwellwerte bei 266nm	115
Tabelle 14: Abtragsschwellwert der Originaloberfläche bei 1064nm und 532nm	115

Diagramme

Diagramm 1: Reflexionsspektrum von Quarzkörnern	53
Diagramm 2: Modifikation- und Abtragsschwellwert bei dem verschiedenen Wellenlängen	55
Diagramm 3: Modifikations- und Abtragsschwellwerte der Originaloberfläche und der Korrosion bei 532nm und 1064nm	56
Diagramm 4: Bewertung der Flächen unter dem Mikroskop	58
Diagramm 5: Objekt 2A, 1063nm, Erhöhung der Energiedichte	60
Diagramm 6: Objekt 2A, 1064nm, gleichbleibende Energiedichte	61
Diagramm 7: Objekt 5, 1064nm, Abtrag mit und ohne Ethanol	61
Diagramm 8: Objekt 2G, 532nm, gleichbleibende Energiedichte	62
Diagramm 9: Objekt 5, 532nm, Abtrag mit und ohne Ethanol	63
Diagramm 10: Objekt 2C, 355nm, Abtrag mit und ohne Ethanol	64
Diagramm 11: Objekt 1A, 266nm, Abtrag mit und ohne Ethanol	64
Diagramm 12: Reflexionsspektrum der orange-braunen Korrosion auf 2G	112
Diagramm 13: Reflexionsspektrum der gesandstrahlten Originaloberfläche von Objekt 2B	113
Diagramm 14: Reflexionsspektrum von Objekt 2C, dessen Korrosionsfläche mit 355nm bestrahlt wurde	113
Diagramm 15: Reflexionsspektrum von Objekt 2C, dessen Korrosion an dieser Stelle viele Quarzkörner enthält und mit 532nm bestrahlt wurde	114
Diagramm 16: 1064nm, Objekte 2B, 2G, 4, Erhöhung der Energiedichte	118
Diagramm 17: 532nm, Objekte 2C, 2F, 2G, 4, Erhöhung der Energiedichte	118